

**HOCHTEMPERATURMESSUNGEN MIT NEUTRONEN –
UND RÖNTGENBEUGUNGSMETHODEN
ZUR UNTERSUCHUNG DER
MARTENSITISCHEN PHASENUMWANDLUNG
PROTOENSTATIT / CLINOENSTATIT**

Inaugural – Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig – Maximilians – Universität
München

vorgelegt von
Helmut Schrader
aus Fürstenzell

München 1988

HOCHTEMPERATURMESSUNGEN MIT NEUTRONEN—
UND RÖNTGENBEUGUNGSMETHODEN
ZUR UNTERSUCHUNG DER
MAGNETISCHEN PHASENUMWANDLUNG
PROTEINSTATT / QUINCHENSTATT

Digitized by the Internet Archive
in 2026

**HOCHTEMPERATURMESSUNGEN MIT NEUTRONEN –
UND RÖNTGENBEUGUNGSMETHODEN
ZUR UNTERSUCHUNG DER
MARTENSITISCHEN PHASENUMWANDLUNG
PROTOENSTATIT / CLINOENSTATIT**

Inaugural – Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Geowissenschaften
der Ludwig – Maximilians – Universität
München

vorgelegt von
Helmut Schrader
aus Fürstenzell

München 1988

eingereicht am 20. Januar

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Frey
2. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. W. Steurer

Abgabetermin der Arbeit: 20.1.1988

Tag der mündlichen Prüfung: 10.5.1988

Zusammenfassung

Eine temperaturinduzierte, martensitische Phasenumwandlung wurde an natürlichen Kristallen des Minerals Enstatit (MgSiO_3) bei konstantem Druck untersucht. Die Umwandlung erfolgt bei ca. 1000 K von einer orthorhombischen Hochtemperaturphase in eine monokline Tieftemperaturphase. Zusätzlich entsteht eine neue orthorhombische Phase. Alle vorliegenden Messungen wurden "in situ" aufgenommen. Für die Neutronenstreuexperimente wurde dazu ein Streuofen gebaut.

An Pulverproben wurden mit Neutronenbeugung zum einen Strukturdatensätze bei Temperaturen über und nach Abschluß der Umwandlung aufgenommen und mit einem Mehrphasen-Rietveldprogramm die Strukturen verfeinert. Zum anderen wurde die Kinetik der Umwandlung in Abhängigkeit des Temperatur- und Zeitgradienten der Abkühlrate gemessen: Zwei aufeinanderfolgende Messreihen ergaben ein deutlich unterschiedliches Umwandlungsverhalten, signifikant verschobene Umwandlungstemperaturen und verschiedene resultierende Volumenanteile der beteiligten Phasen. Strukturverfeinerungen der Hochtemperaturphase als Funktion der Temperatur ergab keinen Vorläufereffekt oder ein Einsetzen der Umwandlung durch eine Veränderung der Lage einzelner Atome oder Bauelemente der Struktur.

Das Umwandlungsverhalten von Einkristallen wurde mittels Röntgenbeugung an Hand der Halbwertsbreiten und Intensitäten einzelner Reflexe untersucht. Filmaufnahmen zeigen die Existenz diffuser Stäbe parallel zu $\mathbf{a}^*$. Messungen mit rein elastischer Neutronenstreuung ergaben, daß die diffuse Streuung von statischen Baufehlern herrührt. Solche Fehler mit geeigneter Geometrie werden von der "Schicht"-Struktur des Enstatit selbst eingebaut. Die Intensität der diffusen Streuung aus Pulver- und Einkristallmessungen wurde mit der Häufigkeit solcher Stapelfehler korreliert und während der Phasenumwandlung verfolgt. Die Stapelfehler ermöglichen eine Erklärung für die beobachtete Verschiebung des Umwandlungsintervalls in der Temperatur, die unterschiedliche Ausbildung der beiden Tieftemperaturphasen, einer anisotropen Halbwertsbreitenverteilung von Reflexen und des Umwandlungsverhaltens.

Aus dem Unterschied der Strukturen der Mutter- und Tochterphasen ist

bekannt, daß bei der Umwandlung Schichten (100) in Richtung [001] gegeneinander verschoben werden. Mittels inelastischer Neutronenstreuung wurde die Temperaturabhängigkeit des entsprechenden Schermoduls gemessen. Dabei wurde abhängig von der Auslenkungsrichtung der korrespondierenden Scherwellen eine deutliche Anomalie der beobachteten Schwingungen während der Phasenumwandlung gefunden, die in der dazu senkrechten Richtung nicht beobachtet wurde. Die Art und das Temperaturverhalten der Anomalie läßt sich über den Einfluß der Stapelfehler erklären und mit dem Verlauf der martensitischen Phasenumwandlung korrelieren.

Abkürzungen im Text:

CE	Clinoenstatit
OE	Orthoenstatit
PE	Protoenstatit
FRJ	Forschungsreaktor Jülich
FRM	Forschungsreaktor München
HOPG	highly oriented pyrolytic graphite
ILL	Institut Max von Laue – Paul Langevin
KFA	Kernforschungsanlage
LRZ	Leibniz Rechenzentrum
n	Neutron(en)
PSD	position sensitive detector
PU	Phasenumwandlung
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
TA	transversal akustisch
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)

- Nach dem 1. Weltkrieg wurde die deutsche Wirtschaft durch die Reparationsforderungen der Siegermächte in eine tiefe Krise versetzt. Die Inflation erreichte im Jahr 1923 ihren Höhepunkt. Die Weimarer Republik wurde durch die wirtschaftliche Notlage und die politischen Unruhen in eine schwierige Situation gebracht. Die Nationalsozialisten nutzten diese Situation, um ihre Macht zu verfestigen.

1933	Hitler wird Reichkanzler
1934	Verordnung über den Notstand
1935	Reinhardt
1936	Reinhardt
1937	Reinhardt
1938	Reinhardt
1939	Reinhardt
1940	Reinhardt
1941	Reinhardt
1942	Reinhardt
1943	Reinhardt
1944	Reinhardt
1945	Reinhardt

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Zusammenfassung	I
Abkürzungen im Text	III
1. Einleitung	1
2. Enstatit	2
2.1 Einordnung in die Gruppe der Pyroxene	2
2.2 Polymorphe des Enstatit	2
2.3 Strukturen	4
2.4 Umwandlungsmodelle	9
2.5 Baufehler	11
2.6 Probe und Analyse	12
3. Martensitische Phasenumwandlungen	13
4. Das Mehrphasen – Rietveldprogramm	16
5. Experimente und Ergebnisse	19
5.1 Der Neutronenstreuofen	19
5.1.1 Aufbau	19
5.1.2 Testmessungen am MAN I	20
5.2 Die Strukturen des Enstatit: Messungen und Verfeinerungen	22
5.2.1 Das Neutronendiffraktometer D1A	22
5.2.2 Die Messungen am D1A	23
5.2.3 Strukturverfeinerungen und Ergebnisse	24
5.2.3.1 Orthoenstatit bei Raumtemperatur	24
5.2.3.2 Protoenstatit bei 910 K	25
5.2.3.3 Orthoenstatit und Clinoenstatit bei 610 K	29
5.3 Die Kinetik der Phasenumwandlung PE/CE	33
5.3.1 Das Neutronendiffraktometer D1B	33

5.3.2	Die Messungen am D1B	34
5.3.3	Auswertung	39
5.3.3.1	Anpassung einzelner Intensitäten	39
5.3.3.2	Auswertung mit dem Mehrphasen – Rietveldprogramm	42
5.3.3.2.1	Phasenseparation	42
5.3.3.2.2	Strukturverfeinerungen von Protoenstait	45
5.3.3.2.3	Schwierigkeiten bei der Auswertung	48
5.3.3.3	Untergrund der Pulverdiagramme	49
5.4	Neutronen – Einkristallmessungen	53
5.4.1	Bestimmung des elastischen Moduls c_{55}	54
5.4.2	Messungen am UNIDAS	57
5.4.2.1	Messungen mit inelastischer Neutronenstreuung	58
5.4.2.2	Messungen mit rein elastischer Neutronenstreuung	63
5.5	Röntgen – Einkristallmessungen	66
5.5.1	Die Heizkamera	69
5.5.2	Integrale Intensitäten und Gitterkonstanten	70
5.5.3	Messungen am Stab [h21]	75
6.	Diskussion	85
6.1	Strukturelle Ergebnisse	85
6.2	Umwandungsverhalten	88
6.3	Temperaturabhängigkeit des elastischen Moduls c_{55}	91
6.4	Umwandlungspfad	93
6.5	Stapelfehlordnung	95
6.6	Der martensitische Charakter der Umwandlung PE/CE	97
	Literatur	101
	Danksagung	109

1. Einleitung

Martensitische Phasenumwandlungen spielen eine wichtige Rolle in der Materialforschung und -herstellung. Unter den modernen Hochleistungswerkstoffen gibt es die sogenannten umwandlungsverstärkten Keramiken, die zur Verbesserung ihrer Materialeigenschaften die Begleiteffekte einer solchen Umwandlung ausnützen. Das bekannteste Beispiel einer technischen Anwendung einer Festkörperumwandlung ist wohl die Härtung von Stahl als Folge einer martensitischen Phasenumwandlung. Wegen der enormen Bedeutung des Werkstoffes Stahl wurden die martensitischen Phasenumwandlungen zunächst hauptsächlich aus metallurgischer Sicht untersucht. Bis heute sind auch fast alle physikalischen Arbeiten zu diesem Thema an metallischen Systemen gemacht worden. Bei Untersuchungen an Metallen ist jedoch immer zu berücksichtigen, daß Einflüsse aus der elektronischen Struktur auftreten können.

Ziel der vorliegenden Arbeit war deshalb eine Untersuchung einer martensitischen Phasenumwandlung an einem nichtmetallischen Material speziell in kristallographischer Hinsicht auf die Vorgänge in der atomaren Struktur bei der Phasenumwandlung. Als geeignete Untersuchungsmethoden dazu bieten sich Röntgen- und Neutronenbeugungsverfahren an. Als Modellsubstanz wurde das Mineral Enstatit (MgSiO_3) gewählt, das eine martensitische Phasenumwandlung aus seiner orthorhombischen Hochtemperaturphase in eine monokline Tieftemperaturphase bei ca. 1000 K durchläuft. Wegen seiner mineralogischen Bedeutung liegen bereits eine Fülle von Arbeiten an Enstatit vor. An einem natürlichen Kristall sollten mit Hochtemperaturmessungen die Strukturen unmittelbar vor und nach der Umwandlung, die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Phasenumwandlung und ein möglicher Einfluß von kollektiven Gitterschwingungen auf einen Schervorgang bei der Umwandlung untersucht werden.

Die martensitische Phasenumwandlung in Enstatit ist strukturell mit der Umordnung von Bauelementen, die im Kristall in Form von Schichten angeordnet sind, verbunden. In Realkristallen ist dabei die Bildung von Stapelfehlern und damit das Auftreten von diffuser Intensität im Streubild zu erwarten. Ein wichtiger Punkt der Arbeit sollte daher die Berücksichtigung der diffusen Streuung sein, d.h. die Rolle der Fehlordnung bei der Phasenumwandlung soll untersucht werden.



2. Enstatit

2.1 Einordnung in die Gruppe der Pyroxene

Das Mineral Enstatit ist ein Kettensilikat. Es gehört zu den Pyroxenen. Diese bilden eine der wichtigsten Gruppen der gesteinsbildenden Mineralien. Sie kommen verbreitet in kristallinen Schiefern, in magmatischen Gesteinen intermediärer bis ultrabasischer Zusammensetzung und in Gesteinen des Erdmantels sowie in Meteoriten vor. Pyroxene sind charakterisiert durch die Anordnung der SiO_4 -Tetraeder zu *einfachen Ketten* mit der *Periode zwei* (siehe z. B. Liebau, 1980, für eine Klassifizierung der Silikate). Pyroxene lassen sich chemisch durch die allgemeine Formel XYZ_2O_6 beschreiben. Dabei können

$\text{X} = \text{Ca, Mg, Fe}^{2+}, \text{Mn, Na, Li}$

$\text{Y} = \text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn, Al}$ und

$\text{Z} = \text{Si, Al}$ sein.

Die am häufigsten auftretenden Pyroxene lassen sich in einem Konzentrations-trapez darstellen, dessen Eckpunkte die Verbindungen MgSiO_3 , FeSiO_3 , $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ und $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ bilden.

Einen Überblick über die Kristallchemie der Pyroxene geben Zussman (1968), Smith (1969), Brown (1972) und Morimoto (1974).

2.2 Polymorphe des Enstatit

Die folgende Darstellung bezieht sich nur auf die sogenannte "Enstatit – Ecke" des Pyroxentrapezes, also auf einen Bereich, der von der Chemie auf einen Ca-Anteil von weniger als ca. 3 Molprozent und auf weniger als ca. 10 Molprozent Fe eingeschränkt ist. In diesem chemisch abgegrenzten Gebiet gibt es drei genau charakterisierte Strukturtypen von MgSiO_3 mit unterschiedlichen Topologien: Die beiden orthorhombischen Phasen Orthoenstatit (OE) und Protoenstatit (PE) sowie eine monokline Phase Clinoenstatit (CE). Eine C-zentrierte monokline Phase (Hochclinoenstatit, Smith, 1969a) wurde in keiner Hochtemperaturmessung der vorliegenden Arbeit bestätigt. Die Raumgruppen und gemessenen Zelldimensionen der drei Polymorphe sind in Tabelle 2.1 zusammenge-

faßt. Die angeführten Werte sind aus den gemessenen Neutronen – Pulverdaten verfeinert.

Tabelle 2.1 Raumgruppen und Zelldimensionen der Enstatit – Polymorphe						
Phase	Raumgruppe	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β [°]	T[K]
OE	Pbca	18.2299(6)	8.8210(3)	5.1806(2)	90.	293
CE	P2 ₁ /c	9.591(8)	8.828(1)	5.206(4)	108.44(5)	610
PE	Pbcn	9.283(1)	8.833(1)	5.344(6)	90.	910

Bei Umgebungsbedingungen sind OE und CE, bei Temperaturen über ca. 1300 K ist PE stabil. Das Ausgangsmaterial OE wurde in den Experimenten auf ca. 1400 K aufgeheizt und wandelte innerhalb weniger Minuten vollständig in PE um. Diese Phase bleibt beim Abkühlen bis ca. 1000 K erhalten und wandelt dann in ein Gemisch aus OE und CE um. Die Hochtemperaturphase PE ist auch durch Abschrecken nicht beizubehalten. Die nach einer solchen Rückumwandlung entstehenden Anteile der beiden Tieftemperaturphasen OE und CE sind dabei vom Chemismus des Ausgangsmaterials, der Höhe der maximalen Temperatur und der Heizdauer sowie von der Abkühlrate abhängig.

Alle beobachteten Umwandlungen zwischen den einzelnen Polymorphen verliefen kohärent bezüglich ihrer gemeinsamen Grenzschicht parallel zur (b,c)–Ebene, die kristallographischen a^* , b und c –Richtungen blieben unverändert. Einen Überblick über die Polymorphe des Enstatit und ihr Umwandungsverhalten findet man bei Smith (1969b) und bei Smyth (1974).

Das Verständnis der relativen Stabilitätsbereiche der verschiedenen Polymorphe des Enstatit ist prinzipiell wichtig für die Untersuchung der vielen Gesteine, in denen Enstatit vorkommt.

2.3 Strukturen

Die Strukturen der Enstatit-Polymorphe lassen sich aus zwei "Grundpolyedern", dem SiO_4 -Tetraeder und dem MgO_6 -Oktaeder, aufbauen. Die Tetraeder bilden Ketten längs c mit gemeinsamen Ecken. Die Oktaeder bilden Bänder parallel zu c , die aus einer zentralen Kette regulärer M1-Oktaeder mit seitlich angelagerten unregelmäßigen M2-Oktaedern bestehen. Alle Oktaeder sind miteinander über gemeinsame Kanten verbunden (siehe Abb. 2.1).

Aus diesen Ketten und Bändern lassen sich die *idealisierten* Strukturen aufbauen. Dafür wurden mehrere Systematiken angegeben: So fassen z.B. Papike et al. (1973) jeweils zwei Silikatketten und die dazwischen liegenden M1-Oktaeder zu balkenartigen "I-beams" zusammen. Die Silikatketten darin können

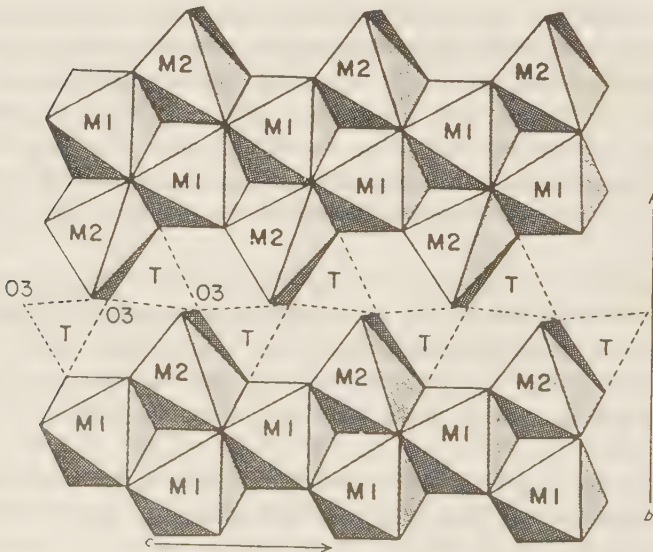


Abb. 2.1: Die Bänder der M1- und M2-Oktaeder der PE-Struktur in einer (b,c) -Projektion. Die gestrichelt angedeutete Tetraederkette liegt unterhalb der Oktaeder. Aus Vaughan und Bass (1983).

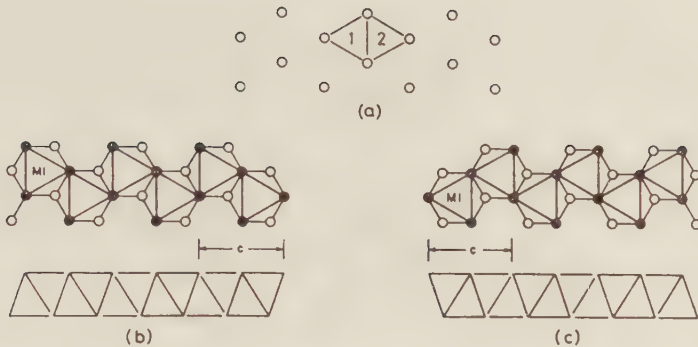


Abb. 2.2: a) dicht gepackte Sauerstoffebene mit zwei Orientierungen einer Oktaederbasisfläche. b) und c) zeigen die jeweils mit unterschiedlicher Orientierung resultierenden vollständigen Oktaederbänder. Aus Sueno et al. (1983).

symmetrisch unterschiedlich sein. Je nach Anordnung dieser "I-beams" lassen sich die Strukturen der Pyroxene zusammensetzen. Eine andere Systematik wird von Pannhorst (1979b) beschrieben. Dabei werden die Pyroxen-Strukturen aus Schichten parallel (100) unter Berücksichtigung der Geometrie der Silikatketten und der Koordination der M2-Kationen aufgebaut. In einer ähnlichen, vereinfachten Darstellung werden im folgenden die unterschiedlichen Strukturen des Enstatit vorgestellt.

Den Strukturen des Enstatit gemeinsam sind folgende Merkmale: Die Bodenflächen der Tetraeder definieren in den idealisierten Strukturen die (b,c)-Ebene. Demzufolge zeigen die Spitzen der Tetraeder innerhalb einer Kette alle entweder in die a - oder die $-a$ -Richtung (in der monoklinen Phase in Richtung $\pm a^*$). Durch laterales Aneinanderreihen der Tetraederketten in Richtung b entstehen Tetraederschichten. Benachbarte Ketten zeigen dabei jeweils mit den Spitzen in entgegengesetzte Richtungen. Daraus resultieren zwei Ebenen von pseudo-dichtestgepackten Sauerstoffatomen (vergleiche auch Abb. 2.4). Benachbarte Ketten sind nicht über gemeinsame Sauerstoffatome verbunden. Die Kristallisation in den Schichten wird hauptsächlich durch das Verhältnis der Kantenlänge der Oktaeder zu der Kantenlänge der

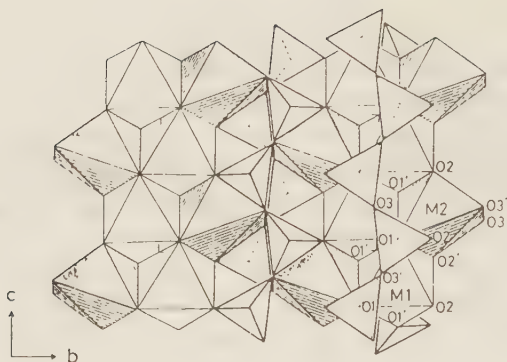


Abb. 2.3: Die Struktur von PE bei 1355 K aus Blickrichtung längs **a**. Die Ecken markieren eine Einheitszelle. Aus Murakami et al. (1982). Zur Bezeichnung der Atome vergleiche Text.

Tetraeder bestimmt. Jeweils zwei Flächen eines Oktaeders liegen parallel zur (**b,c**)–Ebene. Dabei ergeben sich für ein Oktaederband als Verbindung zweier Sauerstoffatom–Ebenen zwei unterschiedliche "Orientierungsmöglichkeiten" (vergleiche Abb. 2.2). Per Definition heißt die Orientierung mit der "oberen" (in **a**–Richtung) Deckfläche "+" oder positiv, wenn seine Dreiecksspitze in **c**–Richtung weist.

Eine dreidimensionale Struktur erhält man durch den alternierenden Aufbau einer Stapelfolge aus Tetraeder– und Oktaederschichten längs **a***. Die einzelnen Strukturen des Enstatit unterscheiden sich im wesentlichen durch die Abfolge der Orientierung der Oktaeder in den Schichten. Die PE–Struktur zeigt die Abfolge + – + – ..., die CE–Struktur + + + + ... bzw. – – – – ... und die OE–Struktur + + – – + + – – ... Werden beim Aufbau der Struktur Stapelfehler eingebaut oder liegen gehäuft Grenzflächen unterschiedlicher Phasen oder Zwillingsbildung vor, so äußert sich dies im Streubild durch das Auftreten von diffuser Intensität in Form eines Stabes ("streak") parallel zur "Ebenennormalen" **a***.

Die PE–Struktur wurde von Atlas (1952) vorgeschlagen und von Smith (1959),

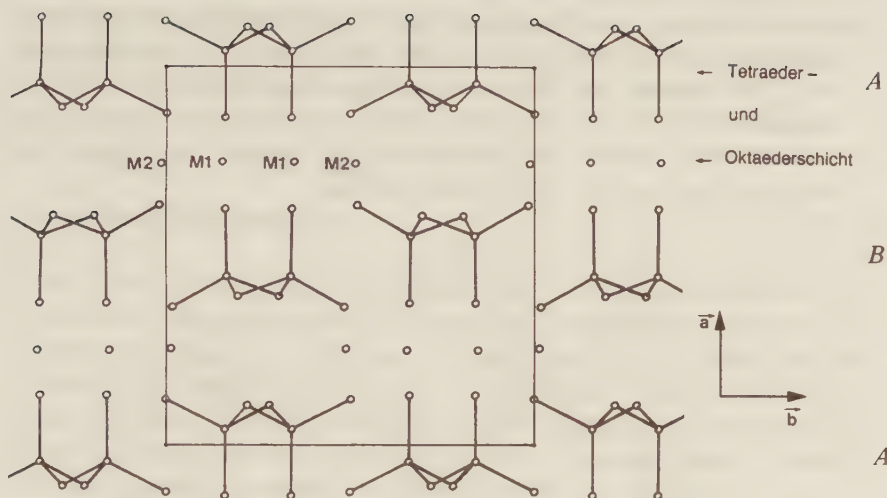


Abb. 2.4: Die Struktur von CE bei 610 K längs c projiziert. Man erkennt die Abfolge der Tetraeder - und Oktaederschichten längs a. Die Größe einer Elementarzelle ist markiert.

Sadanaga et al. (1969), Smyth (1971) und Murakami et al. (1982) verfeinert. Die drei letztgenannten Strukturverfeinerungen wurden mit Daten aus Hochtemperatur - Röntgeneinkristallmessungen ausgeführt.

Die PE - Struktur ist vom Aufbau her die einfachste Struktur der drei Polymorphe (siehe Ab. 2.3). In dieser Phase sind alle Silikatketten symmetrisch äquivalent. Die Ketten sind fast vollständig gestreckt. Aus der Abbildung kann man die Konvention bei der Benennung der Sauerstoffatome in den Tetraedern ersehen. Die Atome an den Tetraeder - "Spitzen" heißen O1 - Atome, die in der Basisebene "außen" liegenden Atome O2 und die Verbindungsatome O3. Diese Namenskonvention gilt für alle drei Polymorphe.

In einer grundlegenden Arbeit haben Warren und Bragg (1928) die Diopsidstruktur $(\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2)$ gelöst. Morimoto et al. haben 1960 die Strukturen des Pigeonit und CE verglichen, und Ohashi (1984) hat eine Strukturverfeinerung ausgeführt. Wesentlicher Unterschied zur PE - Struktur ist das Auftreten zweier symmetrisch unterschiedlicher Silikatketten A und B. In Abb. 2.4 erkennt man

die Abfolge der Tetraeder- und Oktaederschichten längs **a**. Die Tetraederschichten wechseln als Schichten aus A- und B-Ketten ab. Ferner ist die Lage der Oktaederbänder relativ zu den Ketten ersichtlich. Für alle drei Strukturen des Enstatit gilt dabei: Die M1-Plätze liegen jeweils gegenüber den Tetraeder-"Spitzen" und haben nur Bindungen zu O1- und O2-Atomen. Die M2-Plätze liegen zu den Basisflächen der Tetraeder hin orientiert und haben Bindungen zu O1-, O2- und O3-Atomen.

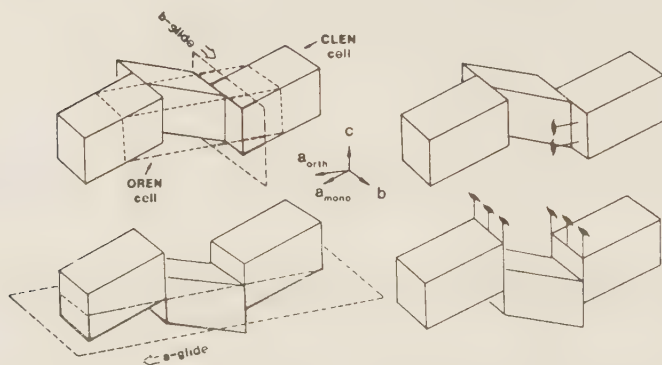


Abb. 2.5: Verzwillingung der CE-Einheitszelle und Zusammenhang mit der OE-Zelle. Aus Ohashi (1984).

Die OE-Struktur wurde 1930 von Warren und Modell bestimmt und später von Morimoto und Koto (1969) und Ohashi (1984) mit Röntgenbeugung und von Ghose (1986) mit Neutronenbeugung untersucht und verfeinert. Die OE-Struktur besitzt eine andere Stapelfolge als CE, vom strukturellen Aufbau her sind aber die beiden Strukturen sehr ähnlich. Man kann sich OE als Verzwillingung von CE auf der Länge einer Einheitszelle ($a_{OE} = 2a_{CE} \cdot \sin \beta$ und vergl. Tab. 2.1) mit der Zwillingsgrenze (100) vorstellen (siehe Abb. 2.5). Bei dieser Mikroverzwillingung sind nach der Zwillingsoperation noch deutliche Atomverschiebungen nötig, und zwar um so größere, je näher die Atome an der Zwillingsgrenze liegen. Ein Vergleich der Raumgruppen von CE und OE (siehe Tab. 2.1) zeigt, daß vier Symmetrieelemente ausfallen: Eine **b**-Gleitebene

parallel (100), eine a -Gleitebene parallel (001), eine 2_1 -Achse parallel a und eine 2_1 -Achse parallel c . Alle vier Symmetrieelemente beschreiben dieselbe Verzwilligung von Zellen mit Raumgruppe $P2_1/c$ in solche mit Raumgruppe $Pbca$.

2.4 Umwandlungsmodelle

Für die Phasenumwandlungen des Enstatit sind in der Literatur eine Reihe von Umwandlungsmodellen angeführt. Brown et al. (1961) und Smyth (1974) haben speziell die Umwandlung PE nach CE beschrieben. Andere Modelle für die Umwandlung von OE nach CE wurden von Sadanaga et al. (1969), Coe (1978), Coe und Kirby (1975) und Sueno und Prewitt (1983) vorgeschlagen. Da die letzteren Modelle einen strukturell äquivalenten Mechanismus erklären müssen, lassen sie sich auch auf die Umwandlung PE nach CE anwenden.

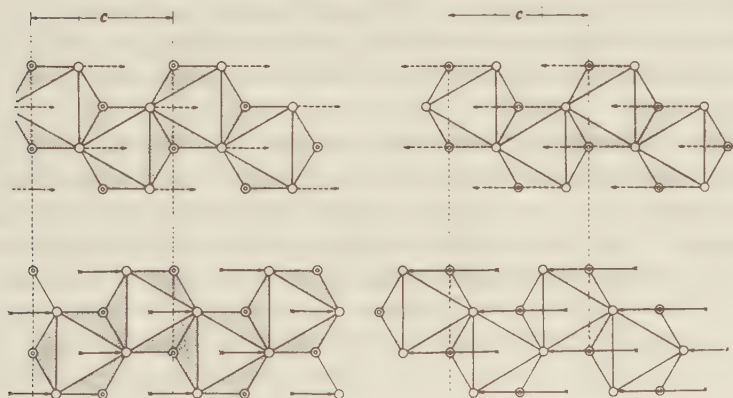


Abb. 2.6: Modelle für die "Umorientierung" einer Oktaederschicht durch Abgleiten der Ebenen aus Sauerstoffatomen gegeneinander. Eine Verschiebung um $+1/3 c$ (links) liefert dabei dasselbe Ergebnis wie eine Verschiebung um $-2/3 c$ (rechts). Aus Sueno und Prewitt (1983).

Der eigentliche strukturelle Umwandlungsprozess besteht in der "Umorientierung" jeder zweiten Oktaederschicht von PE, um die CE-Struktur zu erhalten. Bei diesem Vorgang muß eine Sauerstoffebene in der Oktaederschicht fest bleiben (z.B. die untere Ebene). Relativ zu dieser Ebene muß die zweite (obere) Sauerstoffebene verschoben werden. Dafür gibt es zwei Möglichkeiten (siehe Abb. 2.6), die beide dasselbe Ergebnis liefern. Zusätzlich müssen die Kationen in den Oktaedern bewegt werden. Das Modell von Brown et al. beinhaltet eine Verschiebung der Sauerstoffebenen um $-2/3c$ und eine zugehörige Kationenverschiebung um $-1/3c$, also parallel zur Verschiebung der Sauerstoffebene. Die Modelle von Coe, Smyth und Coe u. Kirby sehen eine Verschiebung der Sauerstoffebenen um $+1/3c$ gegeneinander bei unterschiedlichen Kationenbewegungen vor. Bei Coe werden die Mg-Atome um $-1/3c$ verschoben, also entgegengesetzt zu den Sauerstoffatomen, während Smyth und Coe u. Kirby einen Austausch der Kationen auf den M1- und M2-Plätzen zulassen. Diese Verschiebung der Mg-Atome ist diejenige mit dem kürzesten Abstand und der geringsten Störung durch die umgebenden Sauerstoffatome. Bei der "Umorientierung" werden Mg-O Bindungen gebrochen, aber keine Si-O Bindungen. Die Zahl der gebrochenen und neu hergestellten Bindungen ist bei allen erwähnten Modellen gleich hoch. Nach der Verschiebung der Sauerstoffebenen und der Kationen müssen die Ketten noch aus der gestreckten Anordnung verdreht werden. Die Ketten der zwei unterschiedlichen Tetraederschichten sind danach nicht mehr symmetrisch zueinander.

Alle Umwandlungsmodelle sind detailliert in der Arbeit von Sueno und Prewitt (1983) beschrieben. Das Modell von Sadanaga et al. führt durch einen Gleitvorgang der Kette in einer Tetraederschicht jeweils zwei benachbarte Oktaederschichten in die jeweils andere Orientierung über und läßt sich deshalb nicht auf die Umwandlung PE nach CE anwenden.

2.5 Baufehler

Der Aufbau der verschiedenen Strukturen des Enstatits aus Schichten parallel (100) läßt bei realen Kristallen das Auftreten von *Stapelfehlern* erwarten. Stapelfehler sind Fehler in der Abfolge oder Anordnung unterschiedlicher "Breite" in der geordneten Umgebung. Die Häufigkeit der Stapelfehler und ihre Ausdehnung in Einheiten von Zellenbreiten ist bei gegebenem Chemismus von der thermischen Vorgeschichte (abgesehen von Druckeinflüssen) abhängig: Es kann von vereinzeltten Fehlern (auch das Einbringen einer einzigen Zwillinglamelle) bis hin zu einer hohen Fehlerkonzentration jeder Grad an Baufehlern entstehen. Die Fehler lassen sich mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) "direkt" beobachten. Die Interpretation der TEM-Bilder ist jedoch nicht immer einfach. Einen anderen Zugang zur Bestimmung von miteinander korrelierten Stapelfehlern erhält man mit Beugungsmethoden aus der Form und Halbwertsbreite von Reflexen über eine Fehlordnungstheorie (für eine Zusammenfassung von Fehlordnungstheorien siehe z. B. Jagodzinski, 1987).

Stapelfehler, Verzwillingung und Versetzungen in Enstatit sind bei Beobachtungen der Phasenumwandlung OE nach CE in einer Reihe von TEM-Untersuchungen festgestellt worden. Kirby (1976) hat dabei unvollständige Versetzungen mit dem Burgersvektor $\mathbf{b}=0.83[001]$ gefunden. Eine durch Druck induzierte PU erfolgt dann nach der Modellvorstellung von Coe und Kirby (1975) über ein Abgleiten dieser unvollständigen Versetzung auf dem Gleitsystem (100)[001]. Diese Untersuchungen wurden durchwegs an Pyroxenen mit höherem Eisengehalt durchgeführt. Naze et al. (1987) haben dagegen ebenfalls mittels TEM in sehr reinem Enstatit (3 Molprozent Fe und Ca-frei) sehr dünne, nur "einige Atomlagen dicke" CE-Lamellen gefunden, die in diesem Fall nicht die bekannten Ca-angereicherten monoklinen Lamellen sein können. Falls in dem untersuchten Material solche Lamellen auftreten, müßten breite CE-Reflexe im Beugungsbild beobachtbar sein. Alle Stapelfehler in Schichten (100) äußern sich im Beugungsbild, wie bereits erwähnt, als diffuse Stäbe parallel zu $\mathbf{a}^*$.

Pannhorst (1979 a,b) hat in Orthopyroxenen, die er durch Heizen aus Clino-
pyroxenen hergestellt hat, bei Röntgenuntersuchungen Antiphasendomänen-
grenzen parallel zu (100) mit dem Antiphasenvektor $0.5 \mathbf{a} + 0.58 \mathbf{c}$ gefunden.
Eine Zusammenstellung der neueren Literatur über Baufehler in Pyroxenen

findet man bei Ried (1982).

2.6 Probe und Analyse

Die verwendete Probe ist ein Enstatit aus Bamble in Norwegen. Sie wurde freundlicherweise von Prof. Dr. H. Jagodzinski zur Verfügung gestellt. Enstatit aus Bamble kommt in großen Einkristallen mit Kantenlängen von mehreren Zentimetern und gut ausgebildeten Flächen in Pegmatiten eingewachsen vor. Dieser Enstatit ist praktisch reiner Orthoenstatit und zeichnet sich nach Naze et al. (1987) durch eine besonders geringe Versetzungsdichte und das Fehlen von plastischer Deformation auf Grund von Spannungen aus.

Der Chemismus der Probe wurde von Herrn Prof. Dr. Weber–Diefenbach mit Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) gemessen. Mehrere Messungen gemittelt ergaben einen Chemismus von $\text{Mg}_{1.978}\text{Fe}_{0.019}\text{Ca}_{0.003}\text{Si}_2\text{O}_6$. Der Eisengehalt der Probe wurde zusätzlich von Frau Schambeck naßchemisch untersucht und übereinstimmend mit der RFA zu 2.5 ± 1 Prozent bezogen auf die Mg–Plätze bestimmt.

Die Probe stammt aus einem mehrere Kubikzentimeter großen Kristallstück. Sie erscheint äußerlich homogen von leicht grünlicher Farbe. "Röntgenkristalle" (Durchmesser ca. 0.5 mm) erscheinen unter dem Binokular klar und durchsichtig mit glatten Spaltflächen.

Bei der Probenpräparation wurden aus dem Kristall für die Neutronen–Einkristallmessungen mehrere Stücke orientiert mit einer Diamantsäge herausgeschnitten. Die Röntgenkristalle wurden aus Bruchstücken unter dem Binokular ausgesucht, und für die Neutronen–Pulvermessungen wurden Stücke in einem Al_2O_3 –Mörser auf Korngrößen von ca. 50 μm gemahlen.

3. Martensitische Phasenumwandlungen

Bei strukturellen Festkörperumwandlungen wird zwischen den Begriffen *Phasenübergang* und *Phasenumwandlung* (PU) unterschieden (siehe z.B. Warlimont, 1983). Phasenumwandlungen sind demnach bei Umwandlungen erster Ordnung durch ausgeprägte Phasengrenzen im Zustandsraum gekennzeichnet. Der Vorgang der Umwandlung verläuft meist fern vom thermodynamischen Gleichgewicht, ist heterogen und überwiegend irreversibel.

Martensitische Phasenumwandlungen sind nach der thermodynamischen Klassifizierung Phasenübergänge erster Ordnung. Der Name "martensitisch" wurde 1895 von Osmond zur Beschreibung der Mikrostruktur von gehärtetem Stahl in Anerkennung der Arbeit des deutschen Metallurgen Martens vorgeschlagen. Eine exakte Begriffsbildung für die martensitische PU ist nicht möglich, da bei dieser Art Umwandlung verschiedene Verbindungen unterschiedliches Verhalten in bestimmten Punkten zeigen. Die wesentlichen Charakteristika einer martensitischen PU lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die PU läßt sich allein mit *Verschiebungen* von Atomen beschreiben. Dabei gibt es *keine diffusiven* Atombewegungen.
- Die Umwandlung ist *rekonstruktiv*, d.h. es werden Bindungen zwischen Atomen gebrochen und neue Bindungen aufgebaut.
- Die Umwandlung verläuft meist *irreversibel*. In bestimmten Verbindungen kann jedoch die Umwandlung auch hinsichtlich der äußeren Kristallform streng reversibel sein. Dieser "*shape memory effect*" wird technisch ausgenützt.
- Die Umwandlung ist *heterogen*, d.h. mehrere Phasen können über einen größeren Temperaturbereich koexistieren.
- Der von der Mutterphase in die Tochterphase ("Martensit") umgewandelte Volumenanteil ist zeitunabhängig und nur von der Temperatur abhängig: Die Umwandlung verläuft *athermisch*. Bei konstanter Temperatur wandelt sich ein Teil der Mutterphase sehr schnell (annähernd mit der Schallgeschwindigkeit in dem betrachteten Festkörper) in die Tochterphase um. Danach gibt es keine

Veränderungen mehr. Ein Umwandeln weiterer Bereiche erfolgt erst nach weiterem Abkühlen. Dabei wachsen in Metallen die schon gebildeten Martensit-Kristallite zumeist nicht, sondern es werden zusätzliche Kristallite gebildet (Christian, 1975).

- Bei der Umwandlung laufen individuelle Atome auf definierten Wegen. Es erfolgt eine *kooperative Bewegung* einer sehr großen Zahl von Atomen.

- Die kristallographischen Achsen der beiden Phasen haben eine reproduzierbare *Orientierungsbeziehung* zueinander. Diese läßt sich formal so beschreiben, als ob sie durch einen homogenen Schervorgang gebildet worden sei. Das auslösende Element der PU kann dabei, muß aber nicht unbedingt ein Schervorgang sein. In der Regel ist eine makroskopische Gestaltsänderung bemerkbar.

- Die Verbindungsfläche der beiden Phasen ist die sogenannte "*Habitus-Ebene*", eine Netzebene der Mutterphase. Sie verbindet die beiden Phasen *kohärent*.

- Die Kristallstrukturen der beiden Phasen sind unterschiedlich. Zum genauen Passen an der Grenzfläche sind deshalb im allgemeinen erhebliche Atomverschiebungen nötig, die elastische Verzerrungen und damit Spannungsfelder erzeugen. Die *Energien dieser Verzerrungen* sind die entscheidenden Größen für die PU.

- Die Umwandlung verläuft *nicht im thermodynamischen Gleichgewicht*. In typisch martensitischen Umwandlungen ist die elastische Verzerrungsenergie, die die kinetischen Barrieren definiert, so hoch, daß sie die Umwandlung in jedem Zwischenzustand aufhalten kann. Deshalb benötigen martensitische PU *hohe treibende Kräfte*, d.h. merkliches Unterkühlen, obwohl die Differenz der freien Energien von Mutter- und Tochterphase gering sein können. Die Diskussion in der vorliegenden Arbeit bezieht sich nur auf Untersuchungen bei konstantem Druck. Die Gibb'sche freie Enthalpie kann dann durch die freie Energie ersetzt werden. Das System läßt sich dann wie in einem thermoelastischen Gleichgewicht betrachten. Gewöhnlich zeigt die Umwandlung eine hohe *Hysterese* bezüglich der Anfangs- und Endtemperaturen der Hin- und Rückumwandlung.

– Die Martensitphase bildet sich *morphologisch* üblicherweise als dünnes Plättchen, nadelförmig oder als größeres Volumen in Form eines "Balkens". Das Martensitplättchen ist meist dicht mit Fehlern von Zwillingsslamellen oder Versetzungen durchzogen. Falls bei einem Einkristall ein Martensitplättchen die Oberfläche erreicht, wird dies in einem charakteristischen Knick sichtbar.

– Angewandter Druck beeinflusst Umwandlungstemperaturen und Morphologie der Martensitplättchen erheblich.

Zur Beschreibung der martensitischen PU wurden rein phänomenologische, sogenannte kristallographische Theorien entwickelt. Das erste Umwandlungsmodell für die fcc $\Rightarrow$ bct PU in Austenit stammt von Bain (1924). Weitere und allgemeinere Beschreibungen wurden von Wechsler, Lieberman und Reed (1953), Bowles und Makenzie (1954) und von Bullough und Bilby (1956) veröffentlicht. Eine Übersicht und eine detaillierte Darstellung dazu findet man bei Wayman (1964). Alle diese phänomenologischen Theorien sind rein mathematische Konstruktionen. Dabei wird das Ausgangs- "Kristallgitter" über eine Scherung, eine Deformation und eine Rotation in das "Endgitter" (nicht die eigentliche Kristallstruktur) abgebildet. Insbesondere ist die Wahl der Deformationsmatrix nicht eindeutig. Die Theorien liefern keine Aussage über die physikalischen Vorgänge bei der Umwandlung. Diese phänomänologischen Theorien wurden deshalb in der vorliegenden Arbeit nicht angewandt, sondern es wurde vielmehr eine direkte Interpretation der Ergebnisse der Streu- und Beugungsmessungen im mikroskopischen Bereich angestrebt.

4. Das Mehrphasen – Rietveldprogramm

Messungen an Neutronen – Pulverdiffraktometern in Verbindung mit einer Auswertung der Meßdaten nach der Rietveldmethode haben seit 1973 einen hohen Zuwachs erzielt (Hewat, 1985). Maßgebend dafür sind die bekannten Vorteile der Neutronenstreuung (z.B. die experimentell erheblich einfachere Handhabung von Öfen etc.) gegenüber der Röntgenbeugung und die Idee von Rietveld (1967), eine Verfeinerung von Kristallstrukturen und/oder magnetischen Strukturen direkt aus den Neutronenbeugungsprofilen durchzuführen. Eine Anpassung der Profilform zur Bestimmung von Intensitäten ist möglich, weil die Auflösungsfunktion für Zweiachsen – Pulverdiffraktometer genau bekannt ist. Dabei wird bewußt auf den sonst bei Einkristallmessungen üblichen Schritt, "Strukturamplituden" einzelner Reflexe aus den Meßdaten herauszuziehen, verzichtet und somit die Auswertung von überlagerten Reflexen ermöglicht.

Die Originalversion des Rietveldprogramms (1969) wurde in mehreren Versionen (Hewat 1973, Sabine und Clarke 1977, Wiles und Young 1981) verändert. Diese Programme und weitere Versionen werden heute weit verbreitet verwendet. Eine genaue Darstellung und Diskussion des Verfahrens findet man z.B. bei Boysen (1977).

Bei der Messung von Substanzen, deren Pulverkörner dazu tendieren, auf Grund ihrer äußeren Form eine stark bevorzugte Orientierung einzunehmen (z.B. bei Schichtstrukturen wie Graphit), wird der eigentlichen Pulverprobe eine weitere Substanz beigemischt, um eine gleichmäßige Verteilung der Körner zu erreichen. Im Beugungsbild überlagern sich dann die Intensitäten beider Phasen. Auch falls bei einer Messung Einrichtungen zur Erzeugung äußerer Felder (Ofen, Kryostat, Druckzelle oder dergleichen) verwendet werden, die eigene Streubeiträge liefern, können mehr als das Beugungsdiagramm einer Phase in einem beobachteten Profil überlagert sein. Prinzipiell ist es möglich, Gebiete mit Untergrundreflexen im Streuwinkelbereich 2θ von der Verfeinerung auszuschließen und somit den Anteil einer Fremdphase zu unterdrücken. Diese Möglichkeit läßt sich jedoch nur in wenigen einfachen Fällen problemlos nutzen. Denn bei der Überlagerung von Reflexen verschiedener Phasen muß der auszuschließende Bereich in 2θ sehr sorgfältig gewählt werden, da das Programm bis zu einer festgesetzten Reflexbreite die "beobachteten" integralen

Intensitäten extrapoliert und relativ leicht unrealistische Intensitätswerte für angeschnittene Reflexe erzeugt. Dies führt zu einer numerischen Instabilität des Verfahrens. Bei einem höheren Maß an Überlagerung ist wegen des starken Informationsverlustes eine Verfeinerung mit ausgeschlossenen Bereichen ohnehin nicht mehr möglich. Das gilt insbesondere bei der Beobachtung einer PU, bei der mehrere Phasen gleichzeitig koexistieren können oder in Folge der Umwandlung entstehen. Thomas und Bendall (1978) und Bendall (1980) haben Erweiterungen des Rietveldprogramms beschrieben, die die Verfeinerung von Pulverprofilen mit überlagerten Beiträgen von bis zu drei Phasen erlauben. Jede Phase wird separat mit einem eigenen Skalenfaktor berechnet. Die Intensitäten der einzelnen Phasen werden dann inkohärent überlagert.

Die Güte der Anpassung wird wie üblich durch sogenannte R-Faktoren (oder R-Werte) bestimmt. Diese sind wie folgt definiert:

$$R_{wp} = 100 \cdot \sqrt{\frac{\sum_l w_l \sum_i [y_{il}^{obs} - 1/c_l \cdot y_{il}^{calc}]^2}{\sum_l w_l \cdot (y_i^{obs})^2}} \quad (4.1)$$

R_{wp} ist der gewichtete Profil-R-Faktor, der die eigentliche Güte der Anpassung beschreibt, da das Rietveldverfahren auf der Analyse der Profilform beruht. In Gleichung (4.1) bedeutet w_l das Gewicht der beobachteten Intensität y_i^{obs} am i-ten Meßpunkt, y_{il}^{obs} und y_{il}^{calc} die beobachtete und berechnete Intensität der Phase l am Meßpunkt i und c_l den Skalenfaktor der Phase l. Daneben wird als Maß für den bestenfalls zu erwartenden Wert von R_{wp} der Wert R_e ("expected") angegeben.

$$R_e = 100 \cdot \sqrt{\frac{N - P + C}{\sum_l w_l \cdot (y_i^{obs})^2}} \quad (4.2)$$

Dabei bezeichnet $N - P + C$ die Anzahl der Freiheitsgrade, also die Überbestimmtheit des Verfahrens. N ist die Zahl der Meßpunkte, P die Anzahl der freien Parameter und C die Zahl der in die Verfeinerung eingebrachten Zwangsbedingungen zwischen einzelnen Parametern. R_e liefert eine rein statistische Aussage über die anzupassende Messung. Darüber hinaus werden noch die Werte R_p für die Übereinstimmung des gemessenen und berechneten

Profils ohne Gewichtung und R_{nuc} für die integralen Einzelintensitäten angegeben. R_p liefert bei richtiger Gewichtung eines Datensatzes und richtiger Untergrundseparation keine neue Information. R_{nuc} wird meist nur als größenordnungsmäßiger Vergleichswert zum R -Faktor von Strukturverfeinerungen aus Einkristalldaten herangezogen, da im Pulver bei überlagerten Reflexen keine einzelnen integralen Intensitäten beobachtet, sondern nur rechnerisch zugewiesen werden können.

Eine Kopie des Programms von Thomas und Bendall wurde freundlicherweise von A.N. Fitch, (ILL) zur Verfügung gestellt. Das Programm besteht aus einem Aufbereitungs- und einem Verfeinerungsprogramm. Diese wurden auf FORTRAN 5 (CDC-Version des ANSI FORTRAN77) umgestellt und in einigen Punkten, so z.B. bei der Gewichtung des Untergrunds, der Bestimmung des Konvergenzkriteriums und der Reflexzuordnung pro Meßpunkt, verändert. Danach wurde als wesentliche Erweiterung das Programm zur simultanen Verfeinerung von bis zu fünf Phasen umgestellt. Aufbereitungs- und Verfeinerungsprogramm wurden mittels Laufzeitprofilanalysen optimiert. Um diese Programme wurden als Peripherie Eingabe-, Analyse- und Plotprogramme erstellt.

Zum Test der Programme wurde mit dem Neutronen-Diffraktometer MAN I (vergl. Kapitel 5.1) am Forschungsreaktor München (FRM) ein Testdatensatz von einer definiert gemischten Nickel-Silizium Pulverprobe aufgenommen. Die Testrechnungen ergaben, daß im Rahmen der Strukturverfeinerungen eine *quantitative Phasenseparation* möglich ist. Die erzielte Genauigkeit war besser als 1% bezogen auf das streuende Volumen der einzelnen Phasenteile. Die Testrechnungen wurden auch zur Optimierung der Programme verwendet.

Alle Rechnungen wurden an einer der CYBER 995 Anlagen des Leibniz Rechenzentrums der Bayerischen Akademie der Wissenschaften (LRZ), München durchgeführt. Dem LRZ sei hier für die Überlassung der beträchtlichen Rechenzeit gedankt.

5. Experimente und Ergebnisse

5.1 Der Neutronenstreuofen

Ein Neutronenstreuofen soll es ermöglichen, bei hohen Temperaturen Neutronenstreuexperimente "in situ" auf dem Diffraktometer bzw. Spektrometer durchzuführen. Der Ofen selbst sollte dabei möglichst wenig eigene Streuteile zum Untergrund beitragen.

5.1.1 Aufbau

Die geplanten Experimente legten an einen Streuofen die folgenden Anforderungen fest: Es sollten Einkristallproben im Größenbereich von 1 bis 3 cm³ sowie wahlweise Pulverproben in Küvetten mit Volumina bis zu 25 cm³ mit möglichst geringem örtlichen Temperaturgradienten über dem Probenvolumen bei Temperaturen bis max. 1500 K meßbar sein. Für eine vorgesehene Meßdauer bis zu 300 Stunden bei Pulvermessungen sollte eine Temperaturstabilität von max. ± 3 K erreicht werden.

Dazu wurde mit einem vorhandenen Aluminium-Zylindermantel (Durchmesser 28 cm, Höhe 45 cm, Wandstärke 4 mm, im Durchstrahlbereich auf 0.3 mm abgefräst) ein neuer Neutronenstreuofen konzipiert. Wesentliche Bauelemente und Merkmale sind (von innen nach außen):

- Heizelement aus Niob-Blech (0.1 mm) in Zylindermantelgeometrie, Durchmesser 30 mm, Höhe 150 mm für die Ohm'sche Heizung, elektrischer Widerstand 150 m Ω bei ca. 1275 K.
- drei zylinderförmige, konzentrisch angeordnete Hitzeschilder aus Niob und Vanadium. Die Hitzeschilder sind in ihren Abständen bei gegebenen Randtemperaturen bezüglich der abgestrahlten Leistung optimiert (Rechenprogramm von G. Lorenz, pers. Mitteilung, 1985).
- Stromzuführungen sind bis zum Heizelement wassergekühlt, ebenso alle

Vakuumdichtungen im Boden und in der Deckplatte.

– Temperaturmessung unmittelbar an der Probe und zur Regelung über zwei getrennte Thermoelementpaare.

Das gesamte Ofenvolumen muß zur Messung evakuiert werden. Ein typischer Arbeitsdruck ist $7 \cdot 10^{-4}$ Pa. Bei Einkristallmessungen muß die Probe vororientiert eingebracht werden. Eine Nachjustierung der gewählten Streuebene durch externe Kippungen bis zu $\pm 4^\circ$ ist möglich. Für Messungen bis zu 1000 K sind prinzipiell ein Vanadium – Heizelement und – Hitzeschilder verwendbar. Der Ofen ist dann bezüglich kohärenter Streuung völlig untergrundfrei.

5.1.2 Testmessungen am MAN I

Die ersten Messungen mit dem Neutronenstreuofen an Enstatitpulver wurden auf dem konventionellen Zweiachsendiffraktometer MAN I am FRM in Garching durchgeführt. Eine Gerätebeschreibung dieses Diffraktometers findet sich bei H. Boysen (1977). Die Messung erfolgte bei einer Temperatur von 1390 K über 96 Stunden. Sie sollte Auskunft in dreierlei Hinsicht geben:

- 1) über die Funktionalität des Ofens hinsichtlich Untergrund, Standzeit und Temperaturstabilität.
- 2) über die Probe hinsichtlich ihres Umwandlungsverhaltens und der notwendigen Temperaturbehandlung, der Umwandlungstemperaturen und der entstehenden Phasenanteile.
- 3) über die Auswertbarkeit solcher Messungen mit einem Mehrphasen – Rietveldprogramm hinsichtlich der Mindestauflösung und der zu wählenden Meßparameter.

Folgende Ergebnisse wurden erzielt: Der Ofen erfüllte alle Anforderungen voll. Die Probe wandelte aus der Ausgangsphase OE innerhalb einiger Minuten in die Hochtemperaturphase PE um, und nach dem Abkühlen auf RT lag ein Gemisch aus OE und CE vor. Die Struktur der Ausgangssubstanz und der Hochtemperaturphase PE, also nur jeweils einer Phase, ließen sich gut verfei-

nern, während die Auswertung der beiden überlagerten Phasen OE und CE große Schwierigkeiten bereitete.

Ursache hierfür ist die hohe Zahl von Reflexen (über 1100), die einen hohen Grad an Überlagerung mit sich bringen, bezogen auf die begrenzte Auflösung des MAN I und den eingeschränkten nutzbaren Winkelbereich ($2\theta_{\max} = 100^\circ$). Die Durchführbarkeit der Auswertung wurde jedoch gezeigt (Schrader et al., 1984). Da diese Messungen wegen der Auswerteschwierigkeiten an einem hochauflösenden Diffraktometer (D1A) wiederholt wurden, wird hier auf eine Darstellung der Ergebnisse der Verfeinerung verzichtet.

Die Temperaturmessung im Neutronenstreuofen erfolgte mit einem Pt–Pt/Rh (10% Rh) Thermoelementpaar direkt an der Probe. Fehler bei dieser Messung resultieren zum einen aus systematischen Abweichungen (Herstellerangabe max. 5 K bei 1300 K bezogen auf RT), zum anderen aus Temperaturgradienten über dem großen Probenvolumen hauptsächlich in der Längsachse des Heizelements (max. 10 K bei 1300 K über 4cm Probenhöhe). Die erreichte Temperaturstabilität und relative Genauigkeit innerhalb einer Meßreihe war besser als ± 2 K.

5.2 Die Strukturen des Enstatit: Messungen und Verfeinerungen

Die bisher veröffentlichten Arbeiten zu den Strukturen des Enstatit behandeln durchwegs Verfeinerungen von Datensätzen, die mit Röntgenstrahlung aufgenommen wurden. Demgegenüber steht eine Strukturverfeinerung von OE mit Daten aus einem Neutronenbeugungsexperiment (Ghose et al., 1986). Alle Datensätze von OE oder CE wurden dabei entweder bei Zimmertemperatur oder bei über 1300 K für PE, also weitab vom eigentlichen Umwandlungsgebiet aufgenommen. Für die Untersuchung der PU aber ist es wichtig, zuverlässige Werte für die Atompositionen und ihre eventuellen Verschiebungen im Temperaturbereich der PU zu haben. Sozusagen als Ausgangs- und Endpunkt der Phasenumwandlung wurde deshalb knapp oberhalb der PU bei ca. 910 K und kurz nach der Umwandlung bei ca. 610 K jeweils ein Strukturdatensatz aufgenommen. Da aus den ersten Messungen am MAN I bekannt war, daß bis zu drei Phasen gleichzeitig auftreten und nach der Umwandlung $PE \Rightarrow CE + OE$ auf jeden Fall eine Überlagerung aus zwei Phasen vorliegt, wären Messungen von Datensätzen zur Strukturverfeinerung am Einkristall sehr zeitaufwendig und kompliziert gewesen. Deshalb wurden Pulvermessungen gewählt. Wegen der hohen Zahl der Reflexe aus den einzelnen Phasen und dem zu erwartenden hohen Grad von Überlagerungen der Reflexe wurden die Messungen an einem Gerät mit sehr guter Auflösung, dem Neutronendiffraktometer D1A, durchgeführt.

5.2.1 Das Neutronendiffraktometer D1A

Das hochauflösende Pulverdiffraktometer D1A wurde speziell für Messungen von Beugungsprofilen von Strukturen mit Volumina der Einheitszellen bis zu $1000 \text{ \AA}^3$ konzipiert. Das Gerät befindet sich am Hochflußreaktor des Instituts Max von Laue – Paul Langevin (ILL) in Grenoble, Frankreich. Das D1A hat die Beugungsgeometrie eines konventionellen Zweiachsendiffraktometers. Einige seiner besonderen Geräteeigenschaften sind:

- 1) Der hohe *Monochromatorabnahmewinkel* von $2\theta_M = 122^\circ$ ergibt eine gute Auflösung bei hohen Beugungswinkeln bis $2\theta = 160^\circ$.

2) Das Gerät besitzt eine *Detektorbank* aus 10 He^3 -Zählrohren jeweils mit einem Sollerkollimator (Winkeldivergenz $\alpha_3 = 10'$), die einen Winkelbereich von 60° überdeckt und im Block verfahren wird. Damit läßt sich in kurzer Zeit eine hohe Meßstatistik erreichen.

3) Zur Intensitätsoptimierung wird als *vertikal fokussierender Monochromator* ein gekrümmter Germaniumkristall verwendet.

Das Gerät erreicht eine maximale Auflösung in $\Delta d/d = 2 \cdot 10^{-3}$ bei einem Beugungswinkel von $2\theta = 122^\circ$. Eine detaillierte Gerätebeschreibung findet man bei Hewat und Bailey (1976).

5.2.2 Die Messungen am D1A

Die Messungen der Strukturdatensätze wurden zusammen mit P. Convert ausgeführt. Wegen der hohen Zahl der zu messenden Reflexe wurde aus Auflösungsgründen die relativ große Wellenlänge $\lambda = 1.957 \text{ \AA}$ (Reflexion an Ge (115) in Bragg-Geometrie, keine Kontamination durch weitere Beugungsordnungen) gewählt. Die Hochtemperaturmessungen erfolgten mit dem beschriebenen Neutronenstreuofen an einer Probe mit ca. 10 g Masse in einer Niob-Küvette (Durchmesser 15 mm) jeweils während einer Gesamtmeßzeit von ca. 11.5 Stunden in einem Streuwinkelbereich von $6^\circ \leq 2\theta \leq 160^\circ$ mit einer Schrittweite von 0.05° . Zunächst wurde die Ausgangssubstanz MgSiO_3 bei Zimmertemperatur gemessen. Danach wurde die Probe im Streuofen auf ca. 1475 K aufgeheizt und für ca. 1 h bei dieser Temperatur stehen gelassen, um die Umwandlung in die Hochtemperaturphase PE sicher zu erhalten. Bei dieser Messung war keine einfache Kontrolle der PU möglich. Da das Umwandlungsverhalten der Probe aus vorherigen Messungen bekannt war, konnte man aber davon ausgehen, daß die Probe bei der obigen Temperatur schon nach einigen Minuten vollständig in PE umgewandelt war. Diese Annahme wurde durch die Messung verifiziert. Nach der Standzeit wurde die Probe langsam ($\Delta t = 3 \text{ h}$) bis auf ca. 910 K abgekühlt und dort die erste Messung wiederholt. Danach wurde die Probe schnell (mit der thermischen Trägheit des Ofens) auf ca. 610 K abgekühlt. Dabei wurde die erwartete PU durchlaufen und anschließend eine erneute Messung durchgeführt.

Die Messungen ergaben, daß die Ausgangssubstanz bei Zimmertemperatur als OE vorliegt, daß nach der erwähnten Temperaturbehandlung bei ca. 910 K nur PE auftritt und daß man nach der PU bei ca. 610 K ein Gemisch aus den beiden Phasen CE und OE erhält.

Zur Datenaufbereitung wurden jeweils die Intensitäten der gegeneinander versetzten 10 Einzelzählrohre mit einem Programm von A. Hewat winkelgerecht zu einem Beugungsdiagramm überlagert.

5.2.3 Strukturverfeinerungen und Ergebnisse

Alle Verfeinerungen wurden mit dem besprochenen Mehrphasen–Rietveldprogramm durchgeführt. Als Startwerte wurden für PE die von Murakami et al. (1982) verfeinerten Atomparameter, für OE die Werte von Ghose et al. (1986) und für CE die Werte von Ohashi (1984) verwendet. Bei den Rechnungen wurden die Niob–Reflexe des Ofens als zusätzliche Phase mitverfeinert. Dazu wurden jeweils sieben freie Parameter (Skalenfaktor, Temperaturfaktor, Gitterkonstante, Asymmetrieparameter und drei Auflösungsparameter zur Beschreibung der Halbwertsbreitenfunktion) benötigt. Die Abbildungsgeometrie für die Reflexe des Heiznetzes und des Hitzeschildes ist aufgrund ihres Abstandes zum Probenzentrum leicht verändert. Dadurch erhält man für die Niob–Reflexe andere Auflösungsparameter als für die Probe.

5.2.3.1 Orthoenstatit bei Raumtemperatur

Zu Beginn der Verfeinerung der mit höherer Auflösung gemessenen Daten der Ausgangssubstanz bei RT wurden die möglichen Kombinationen der bekannten Phasen des Enstatit als Startwerte versucht. Als Ergebnis wurde gefunden, daß als einzige Phase OE vorlag. Zur Verfeinerung wurde ein Datensatz mit 2590 Meßpunkten ($23^\circ \leq 2\theta \leq 153^\circ$) für 544 OE–Reflexe und 5 Niob–Reflexe und 49 freie Parameter verwendet. Davon waren 30 Atomlageparameter, 10 isotrope Temperaturfaktoren und 3 Gitterparameter, also 43 strukturelle Parameter und sechs Geräteparameter. Damit wurde ein gewichteter Profil–R–Faktor von $R_{wp} = 11\%$ bei einem "erwarteten" Wert von $R_e = 7\%$ und einem

R-Faktor für die integralen Intensitäten von $R_{\text{nuc}} = 8.6\%$ erreicht. Üblicherweise wird das Ergebnis einer Rietveldverfeinerung als vertrauenswürdig betrachtet, wenn $R_e < R_{\text{wp}} < 2 \cdot R_e$ bei Konvergenz der Parameter erreicht ist. Dieses Kriterium verliert bei größeren R-Werten aber schnell seine physikalische Aussagekraft. Die berechneten Parameter sind in Tabelle 5.1 eingetragen. Die Übereinstimmung der Parameter mit Werten aus der Literatur (siehe z.B. Ghose, 1986) ist gut: Alle berechneten Atom-Parameter liegen innerhalb von 5σ (Standardabweichung σ). Die berechneten Gitterkonstanten sind erheblich genauer als die bei Ghose, was auf das Meßverfahren zurückzuführen ist. Die interatomaren Abstände und Silikatkettenwinkel wurden aus obigen Parametern mit dem Programm ORTEP II (Johnson, 1976) bestimmt. Die Werte sind in Tabelle 5.2 eingetragen. Die Atomabstände wurden nicht bezüglich der thermischen Schwingungen der Atome korrigiert: Ein Versuch, mit anisotropen Temperaturfaktoren zu verfeinern, schlug fehl, da mehrere nicht positiv definite Matrizen β_{ij} berechnet wurden. Die Atomabstände zeigen, daß das Volumen des M2-Oktaeders markant größer ist als das des M1-Oktaeders. Wohl infolge davon ist auch der isotrope Temperaturfaktor des Mg2-Atoms deutlich höher als der des Mg1-Atoms. Das gemessene und berechnete Profil ist in Abbildung 5.1 eingetragen.

Aus der chemischen Analyse und der RFA ist ein geringer Anteil von 2 Molprozent Eisen in der Probe bekannt. Es wurde deshalb versucht, diesen Anteil über die Besetzungsfaktoren mitzuverfeinern. Es zeigte sich aber, daß das Verfahren bezüglich des kleinen Anteils von Eisen nicht mehr sensitiv genug war. Das Verfahren blieb zwar numerisch stabil, eine signifikante Verbesserung der erzielten Ergebnisse konnte jedoch nicht erreicht werden. Deshalb wurde im folgenden auf eine Separation des Fe-Anteils verzichtet.

5.2.3.2 Protoenstatit bei 910 K

Bei der Verfeinerung der PE-Struktur wurden an einen Datensatz mit 2760 Meßpunkten ($15^\circ \leq 2\theta \leq 153^\circ$) und 311 Reflexen 23 strukturelle und 7 Geräteparameter angepaßt. Als R-Faktoren wurden die Werte $R_{\text{wp}} = 9.8\%$, $R_e = 6.8\%$, $R_p = 10.8\%$ und $R_{\text{nuc}} = 7.35\%$ errechnet. Die angepaßten strukturellen Parameter sind in Tabelle 5.1 eingetragen. Ihre Übereinstimmung mit den Werten von Murakami et al. (1982) ist gut, die maximalen Abweichungen

Tabelle 5.1: Ergebnisse der RIETVELD – Verfeinerungen, D1A – Messungen

ORTHOENSTATIT Raumgruppe Pbca, alle Atome in 8c, Z = 16

293 [K]					610 [K]				
Atom	x	y	z	B[Å ²]	x	y	z	B[Å ²]	
Mg1	.3761(4)	.6533(8)	.864(1)	.4(1)	.3769(9)	.654(2)	.871(3)	1.8(1)	
Mg2	.3769(4)	.4803(8)	.359(1)	1.2(2)	.377(1)	.483(2)	.353(3)	1.9(1)	
SiA	.2701(5)	.3418(9)	.048(1)	.7(1)	.272(1)	.335(3)	.053(3)	1.6(1)	
SiB	.4715(5)	.3348(9)	.799(1)	.3(1)	.474(1)	.342(3)	.792(3)	1.1(1)	
O1A	.1857(4)	.3368(9)	.039(1)	.8(1)	.1845(8)	.335(2)	.039(2)	1.7(1)	
O2A	.3111(4)	.4996(8)	.045(1)	.6(1)	.3127(9)	.499(2)	.048(3)	1.8(2)	
O3A	.3051(4)	.2208(6)	.837(1)	.8(1)	.3080(9)	.223(1)	.840(3)	1.6(1)	
O1B	.5637(3)	.3372(9)	.799(1)	.3(1)	.5634(7)	.335(2)	.798(2)	1.8(1)	
O2B	.4304(4)	.4864(8)	.693(1)	.5(1)	.4347(9)	.486(2)	.690(3)	1.4(1)	
O3B	.4494(4)	.1950(6)	.600(1)	.4(1)	.4496(8)	.198(1)	.595(3)	1.8(1)	
Gitterkonstanten [Å] a = 18.2299(6) b = 8.8210(3) c = 5.1806(2) R – Werte: R _{wp} = .11 R _g = .07					a = 18.297(1) b = 8.8746(7) c = 5.2084(5) R _{wp} = .16 R _g = .06				
CLINOENSTATIT Raumgruppe P2 ₁ /c alle Atome in 4e, Z = 8					PROTOENSTATIT Raumgruppe Pbcn Mg in 4c, Si&O in 8d, Z = 8				
610 [K]					910 [K]				
Atom	x	y	z	B[Å ²]	x	y	z	B[Å ²]	
Mg1	.257(3)	.651(4)	.223(6)	1.9(2)	.0	.109(4)	.75	2.2(8)	
Mg2	.251(3)	.023(3)	.206(6)	1.9(2)	.0	.265(4)	.25	1.8(8)	
SiA	.054(4)	.322(4)	.291(7)	1.2(2)	.289(3)	.092(4)	.076(5)	1.0(5)	
SiB	.548(4)	.845(4)	.237(8)	1.4(3)					
O1A	.869(3)	.339(3)	.195(6)	1.1(3)	.115(2)	.091(3)	.081(5)	1.4(5)	
O2A	.120(3)	.510(3)	.335(7)	1.4(3)	.373(3)	.245(3)	.068(5)	2.1(6)	
O3A	.104(3)	.279(3)	.605(5)	2.1(4)	.353(3)	.982(3)	.309(5)	3.3(6)	
O1B	.386(3)	.852(3)	.139(5)	1.0(4)					
O2B	.650(3)	.976(3)	.369(6)	1.3(4)					
O3B	.598(3)	.708(3)	.436(5)	1.9(3)					
Gitterkonstanten [Å] a = 9.591(8) b = 8.828(1) c = 5.206(4) β = 108.44(5) R – Werte: R _{wp} = .16 R _g = .06					a = 9.283(1) b = 8.833(1) c = 5.344(6) R _{wp} = .10 R _g = .07				

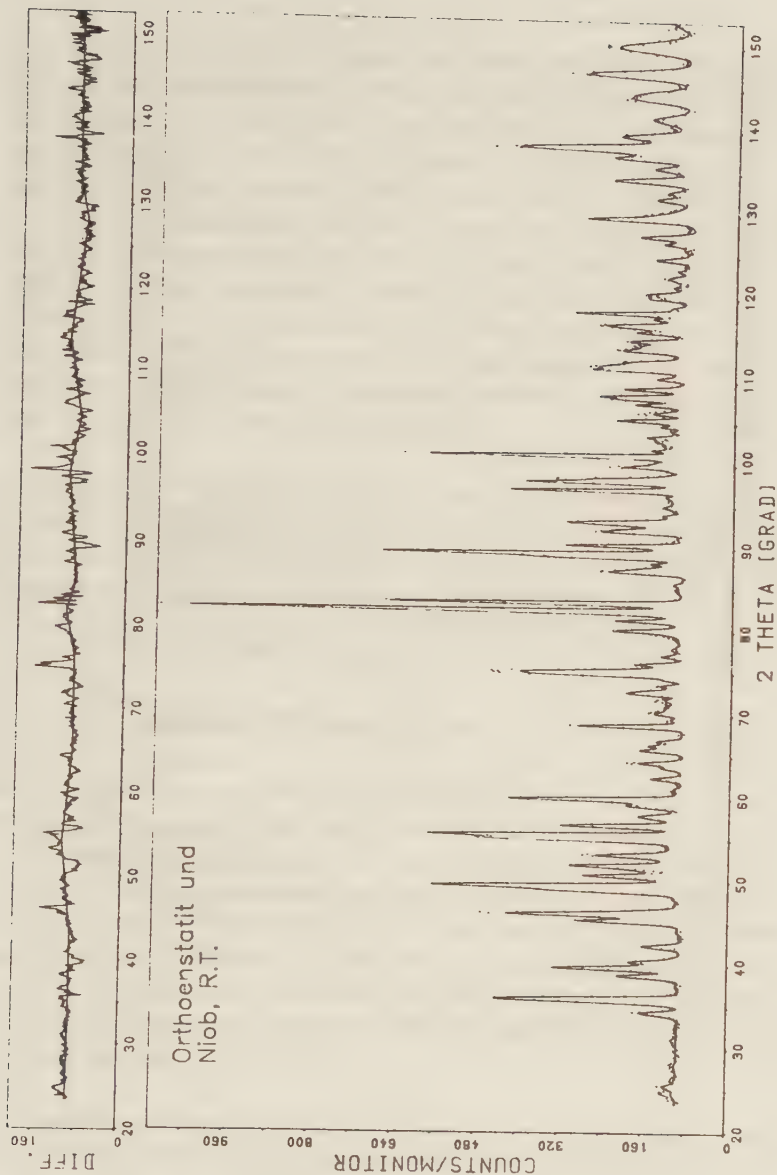


Abb. 5.1: Orthoenstatit und Niob; Messung des Ausgangsmaterials bei Zimmertemperatur am D1A. Die Meßwerte sind als Punkte eingetragen, das angepaßte Profil als durchgezogene Linie. Die Differenz der gemessenen und berechneten Intensitäten auf dem abgezogenen Untergrund ist im Bild oben dargestellt.

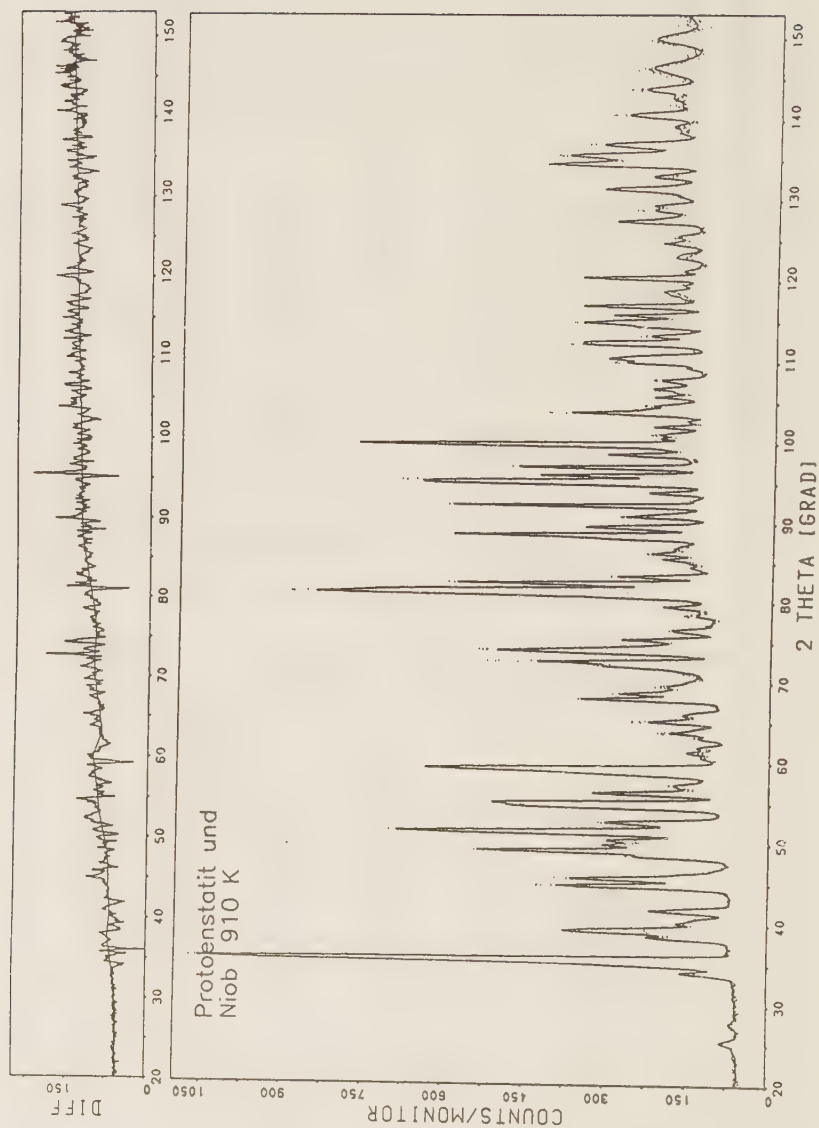


Abb. 5.2: Protoenstatit und Niob; Messung bei 910 K am D1A. Die Meßwerte sind als Punkte eingetragen, das angepaßte Profil als durchgezogene Linie. Die Differenz der gemessenen und berechneten Intensitäten auf dem abgezogenen Untergrund ist im Bild oben dargestellt.

der Parameter liegen innerhalb von 4σ . Ein Versuch, anisotrope Temperaturfaktoren an die Daten anzupassen, mißlang wie schon bei der Verfeinerung der OE-Struktur. Im Vergleich stimmen die isotropen Temperaturfaktoren mit denen von Murakami et al. (1982) gut überein. Der Temperaturfaktor für das Atom Mg1 ist zwar geringfügig größer als der für Mg2, beide liegen aber innerhalb ihrer Fehlergrenzen bei den Literaturwerten. Aus strukturellen Gründen sollte wohl aber, wie bei der OE-Verfeinerung erwähnt, B(Mg2) größer als B(Mg1) sein. Der betragsmäßig höchste Temperaturfaktor ist der des O3-Atoms, das die einzelnen Tetraeder der Silikatkette verbindet. Das gemessene und berechnete Profil sowie die Differenz aus beiden ist in Abbildung 5.2 dargestellt. Die berechneten interatomaren Abstände und die Kettenwinkel O3'-O3-O3'' sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Dieser Datensatz wurde auch darauf überprüft, ob signifikante Anteile von OE und/oder CE enthalten sind. Dazu wurden vier Phasen an das gemessene Profil angepaßt. Die Rechnung ließ sich jedoch dadurch nicht verbessern, und die Phasenanteile von OE und CE wurden mit jeweils $3\% \pm 2\%$ des gesamten Streuvolumens innerhalb der Fehler praktisch zu Null berechnet.

5.2.3.3 Orthoenstatit und Clinoenstatit bei 610 K

Das bei ca. 610 K gemessene Pulverdiagramm sollte eine Überlagerung der Beugungsdiagramme von OE und CE nach der Rückumwandlung von PE sein. Da zunächst nicht bekannt war, ob noch Anteile von PE in der Messung vorhanden waren, wurde zuerst eine Verfeinerung mit PE, OE, CE und Niob ausgeführt. Dabei zeigte sich, daß keine Intensitäten von PE mehr nachweisbar waren, also die Umwandlung von PE bereits abgeschlossen war. Zur weiteren Verfeinerung wurden an die Messung mit 2780 Meßpunkten ($14^\circ \leq 2\theta \leq 153^\circ$) 103 Parameter aus den drei Phasen OE, CE und Niob mit insgesamt 1055 Reflexen angepaßt.

Die berechneten Strukturparameter sind in Tabelle 5.1 eingetragen. Man erkennt, daß die erreichte Genauigkeit der Parameter deutlich geringer ist als bei den beiden Messungen zuvor. Dies liegt an der großen Zahl der Reflexe und dem sehr hohen Grad an Reflexüberlagerung. Trotzdem sind sowohl die Strukturparameter für OE als auch die für CE innerhalb von 4σ in Überein-

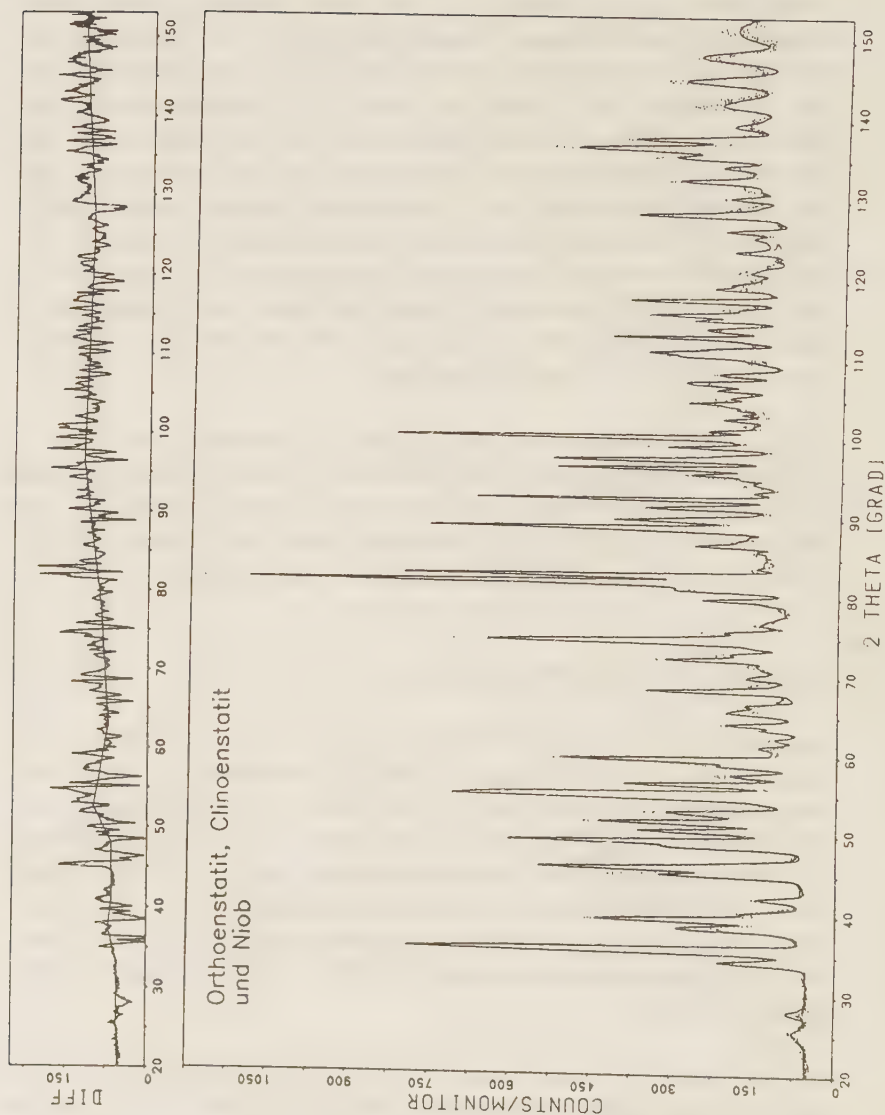


Abb. 5.3: Orthoenstatit, Clinoenstatit und Niob; Messung bei 610 K am D1A. Die Meßwerte sind als Punkte eingetragen, das angepaßte Profil als durchgezogene Linie. Die Differenz der gemessenen und berechneten Intensitäten auf dem abgezogenen Untergrund ist im Bild oben dargestellt.

Tabelle 5.2: Interatomare Abstände und Silikatkettenwinkel O3' – O3 – O3''

ORTHOENSTATIT				Fehler der Abstände $\pm 0.005 \text{ \AA}$			
293 [K]				610 [K]			
Abstand	[Å]		[Å]		[Å]		[Å]
SiA – O1A	1.540	SiB – O1B	1.682	SiA – O1A	1.603	SiB – O1B	1.637
O2A	1.580	O2B	1.628	O2A	1.635	O2B	1.156
O3A	1.656	O3B	1.655	O3A	1.629	O3B	1.699
O3A'	1.717	O3B'	1.633	O3A'	1.713	O3B'	1.678
Mg1 – O1A'	2.027	Mg2 – O1A'	2.184	Mg1 – O1A'	2.064	Mg2 – O1A'	2.194
O2A	1.983	O2A	2.030	O2A	2.030	O2A	1.982
O1A''	2.172	O3A'	2.208	O1A''	2.174	O3A'	2.223
O1B'	2.132	O1B'	2.106	O1B'	2.133	O1B'	2.102
O1B''	2.065	O2B	1.983	O1B''	2.043	O2B	2.048
O2B	2.030	O3B'	2.438	O2B	2.057	O3B'	2.480
Silikatkettenwinkel							
O3A' – O3A – O3A''		$\alpha = 157.5^\circ \pm 1^\circ$		O3A' – O3A – O3A''		$\alpha = 159.2^\circ \pm 1^\circ$	
O3B' – O3B – O3B''		$\alpha = 138.9^\circ \pm 1^\circ$		O3B' – O3B – O3B''		$\alpha = 141.0^\circ \pm 1^\circ$	
CLINOENSTATIT				PROTOENSTATIT			
Fehler der Abstände $\pm 0.005 \text{ \AA}$				Fehler der Abstände $\pm 0.008 \text{ \AA}$			
610 [K]				910 [K]			
Abstand	[Å]		[Å]		[Å]		[Å]
SiA – O1A	1.691	SiB – O1B	1.475	Si – O1	1.616		
O2A	1.765	O2B	1.530	O2	1.561		
O3A	1.595	O3B	1.565	O3	1.686		
O3A'	1.501	O3B'	1.837	O3'	1.681		
Mg1 – O1A'	2.173	Mg2 – O1A'	2.146	Mg1 – O1	2.072	Mg2 – O1	2.081
O2A	2.025	O2A'	1.963	O2	2.018	O2	2.039
O1A''	2.129	O3A'	2.202	O1'	2.254	O3	2.370
O1B	2.283	O1B	2.089				
O1B'	2.126	O2B'	2.112				
O2B'	1.919	O3B'	2.447				
Silikatkettenwinkel							
O3A' – O3A – O3A''		$\alpha = 157.7^\circ \pm 1^\circ$		O3' – O3 – O3''		$\alpha = 166.4^\circ \pm 1^\circ$	
O3B' – O3B – O3B''		$\alpha = 138.2^\circ \pm 1^\circ$					

stimmung mit den von Ohashi ermittelten Werten. Als Ergebnis läßt sich also festhalten, daß beide Strukturen, OE und CE, bei dieser Temperatur nach der Umwandlung im Pulver mit den bekannten Parametern auftreten. Eine Änderung im Sinne einer intermediären Phase wurde nicht beobachtet. Die interatomaren Abstände und Winkel der die Tetraeder verbindenden O3-Atome sind in Tabelle 5.2 eingetragen.

Die relativen Volumenanteile der einzelnen Phasen wurden zu $CE = 61 \pm 3\%$, $OE = 35 \pm 3\%$ und $Niob = 4 \pm 1\%$ bestimmt. In Abbildung 5.3 sind die beobachteten und berechneten Intensitäten sowie deren Differenz aufgetragen. Die erzielten R-Werte von $R_{wp} = 15.4\%$, $R_e = 6.3\%$, $R_p = 16.6\%$ und $R_{nuc} = 11.9\%$ sind dabei deutlich schlechter als die der zwei vorhergehenden Anpassungen. Insbesondere liegt R_{wp} nicht mehr innerhalb von $2R_e$. Dies dürfte auf das hohe Maß von Überlagerung von Intensitäten im Pulverdiagramm zurückzuführen sein, was die Zuordnung der einzelnen Intensitäten bei der Auswertung besonders schwierig macht. Das Konvergenzverhalten des Verfahrens zeigte sich bei dieser Anpassung als sehr kritisch, und eine befriedigende Konvergenz konnte erst nach einigen Versuchen mit den erwähnten, relativ schlechten R-Werten erzielt werden. Die Tatsache, daß diese Messung (im "Mittel" entfallen auf einen Reflex nur 2.5 Meßpunkte!) aber noch auszuwerten war, spricht für die Güte des Rietveldverfahrens.

5.3 Die Kinetik der Phasenumwandlung PE/CE

Die Messungen am Neutronendiffraktometer D1B (ILL) wurden unter zwei Hauptgesichtspunkten durchgeführt. Einerseits sollte das Umwandlungsverhalten auf seine Zeit- und Temperaturabhängigkeit untersucht werden, also die Kinetik der Phasenumwandlung. Andererseits sollte festgestellt werden, ob es unter den strukturellen Parametern der Hochtemperaturphase PE besonders temperatursensitive Parameter gibt. Eine solche Abhängigkeit läßt Rückschlüsse auf Vorläufereffekte, Umwandlungspfade, displazive Anteile oder auf die die Umwandlung treibenden Kräfte selbst zu.

5.3.1 Das Neutronendiffraktometer D1B

"Kinetische" Messungen sollen bei hoher Zeitauflösung möglichst viel Information ergeben. Die Messungen wurden deshalb an Pulverproben durchgeführt. Denn trotz des Nachteils der unvermeidlichen Überlagerung von Intensitäten enthält ein Pulverdiagramm die gesamte meßbare Streuinformation. Das Gerät D1B ist für "kinetische" Messungen auf Grund des hohen Neutronenflusses am Probenort ($\max. 1.6 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$) und der Verwendung eines ortsempfindlichen Detektors ("position sensitive detector, PSD" mit 400 Zellen, verteilt über einen Streuwinkelbereich von $\Delta 2\theta = 80^\circ$) besonders geeignet. Abb. 5.4 zeigt den schematischen Aufbau des Geräts. Eine detaillierte Beschreibung des Diffraktometers findet sich bei Convert et al. (1983).

Der hohe n-Fluß und die Verwendung des PSD ermöglichen selbst für komplizierte Strukturen kurze Meßzeiten von ca. 10 min pro Pulverdiagramm, wobei bei den vorliegenden Messungen die Reflexe von bis zu drei Phasen mit ca. $800 \text{ \AA}^3$ und je zweimal ca. $430 \text{ \AA}^3$ Volumen der Einheitszellen sowie der Ofenhintergrund überlagert sind. Ein (stehender) PSD liefert für kinetische Messungen den weiteren Vorteil, daß in allen Zellen simultan gemessen wird, d.h. kurzzeitige Effekte in der Probe, wie z.B. eine schnelle PU, die die gestreute Intensität verändern, werden jeweils im gesamten gemessenen Streuwinkelbereich registriert und sind somit immer auswertbar. Bei Diffraktometern mit einzelnen, fahrbaren Zählern können in der Regel Kurzzeiteffekte nur in kleinen Winkelbereichen detektiert werden, wodurch einzelne Intensitäten im Diagramm relativ zueinander verfälscht werden können.

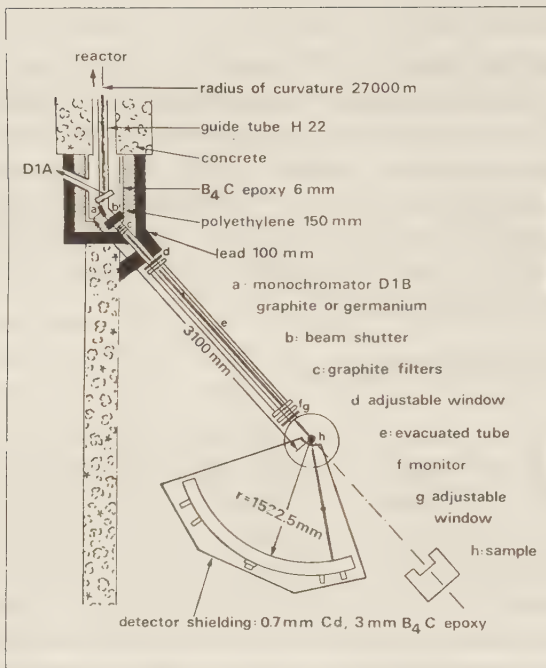


Abb. 5.4: Schematische Darstellung des Neutronendiffraktometers D1B. Entnommen aus "Neutron Research Facilities at the ILL".

5.3.2 Die Messungen am D1B

Alle Hochtemperaturmessungen am D1B wurden zusammen mit dem Betreuer des Geräts, P. Convert, mit dem beschriebenen n -Streuofen durchgeführt. Folgende Meßparameter wurden gewählt: Stationärer PSD mit $17^\circ \leq 2\theta \leq 97^\circ$, Wellenlänge $\lambda = 2.52 \text{ \AA}$ mittels Graphitmonochromator (HOPG, (002)) mit $2\theta_M = 44.22^\circ$ in Bragg-Geometrie. Da bei diesem PSD prinzipiell keine Soller-kollimatoren verwendet werden können, muß die Größe für die Winkeldivergenz α_3 zwischen Probe und Zähler (siehe Caglioti et al., 1958) modifiziert werden. Die Auflösung des Diffraktometers hängt jetzt wesentlich mit vom gewählten

Probendurchmesser ab (siehe Convert et al., 1983). Nach Testmessungen mit Vanadiumküvetten unterschiedlicher Dicke wurde als Probenbehälter eine Niobküvette mit 15 mm Durchmesser und 40 mm Höhe verwendet. Damit erhält man ein modifiziertes α_3 von ca. 20 Bogenminuten und für $2\text{\AA} \leq d \leq 5\text{\AA}$ eine Auflösung in $\Delta d/d \approx 5 \cdot 10^{-3}$ und von 0.2 Grad als volle Halbwertsbreite beim Glanzwinkel des Monochromators. Mit diesen Meßparametern wurde folgendes Meßprogramm durchgeführt:

- 1) Ausgangssubstanz bei Zimmertemperatur
- 2) Zwei Meßreihen, jeweils bestehend aus Aufheizen auf ca. 1400 K, Protokollierung der PU nach PE und Abkühlen mit $\Delta T/\Delta t \approx 10 \text{ K}/15 \text{ min}$ in 118 Schritten und $\Delta T/\Delta t \approx 50 \text{ K}/15 \text{ min}$ in 30 Schritten. Das Abkühlen erfolgte nicht kontinuierlich, sondern in Schritten zwischen den einzelnen Meßpunkten. Die Einstellzeit für eine neue Temperatur lag im Bereich von ca. 2 Minuten.
- 3) Messungen bei konstanter Temperatur über eine Haltezeit von ca. zwei Stunden im Temperaturbereich der PU
- 4) Leermessung mit Ofen.

Abb. 5.5a und b zeigen im Überblick die Rückumwandlung PE nach CE und OE der ersten und zweiten Meßreihe. Aufgetragen ist jeweils ein Pulverdiagramm bei einem Temperaturpunkt, wobei die Temperatur von hinten nach vorne (im Bild) abnimmt und der Streuwinkel 2θ von rechts nach links zunimmt. Die beiden Messungen zeigen ein deutlich unterschiedliches Verhalten. Die erste Meßreihe (oben) mit dem kleineren zeitlichen Temperaturgradienten von $\Delta T/\Delta t \approx 10 \text{ K}/15 \text{ min}$ zeigt eine praktisch gleichmäßige Variation der Intensität mit fallender Temperatur, während in der zweiten Meßreihe (unten) mit $\Delta T/\Delta t \approx 50 \text{ K}/15 \text{ min}$ ein deutliches Abknicken in der Intensität sichtbar ist. Insgesamt ist beim höheren Temperatur-Zeit-Gradienten das Umwandlungsintervall schmäler.

Die Meßkurven der Ausgangssubstanz sowie die bei den Randtemperaturpunkten innerhalb einer Meßreihe (hier der ersten) zeigt Abb. 5.6. Der Untergrund im Beugungsdiagramm der Ausgangssubstanz liegt wegen der Luftstreuung höher, da der Ofen noch nicht evakuiert war. Die drei Beugungsbilder zeigen die Einzelphasen reines OE (Ausgangsmaterial), reines PE (höchste Temperatur) sowie OE und CE überlagert (tiefste Temperatur).

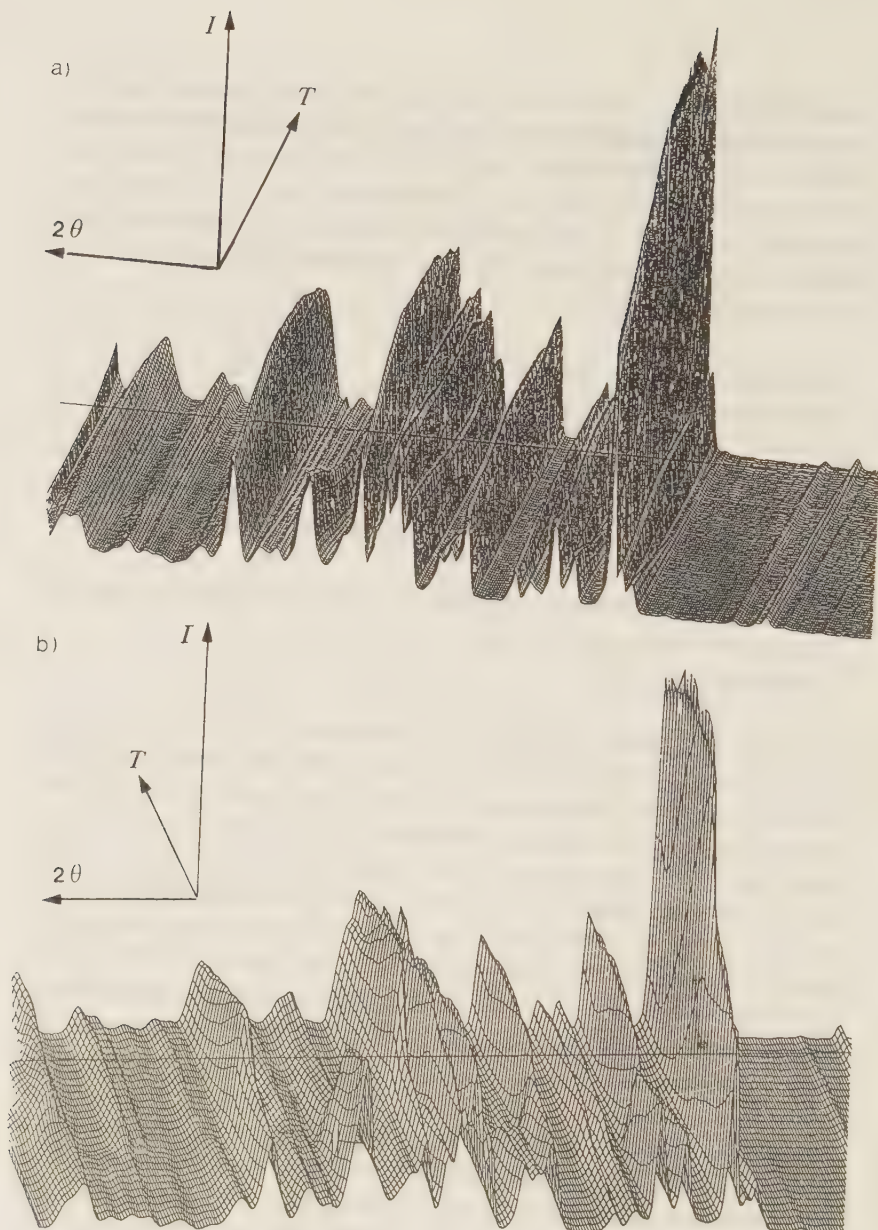


Abb. 5.5: a) D1B-Meßreihe 1: Intensität über 2θ als Funktion der Temperatur; Zeitlicher Temperaturgradient $\Delta T/\Delta t \approx 10$ K/15 min. b) D1B-Meßreihe 2: $\Delta T/\Delta t \approx 50$ K/15 min.

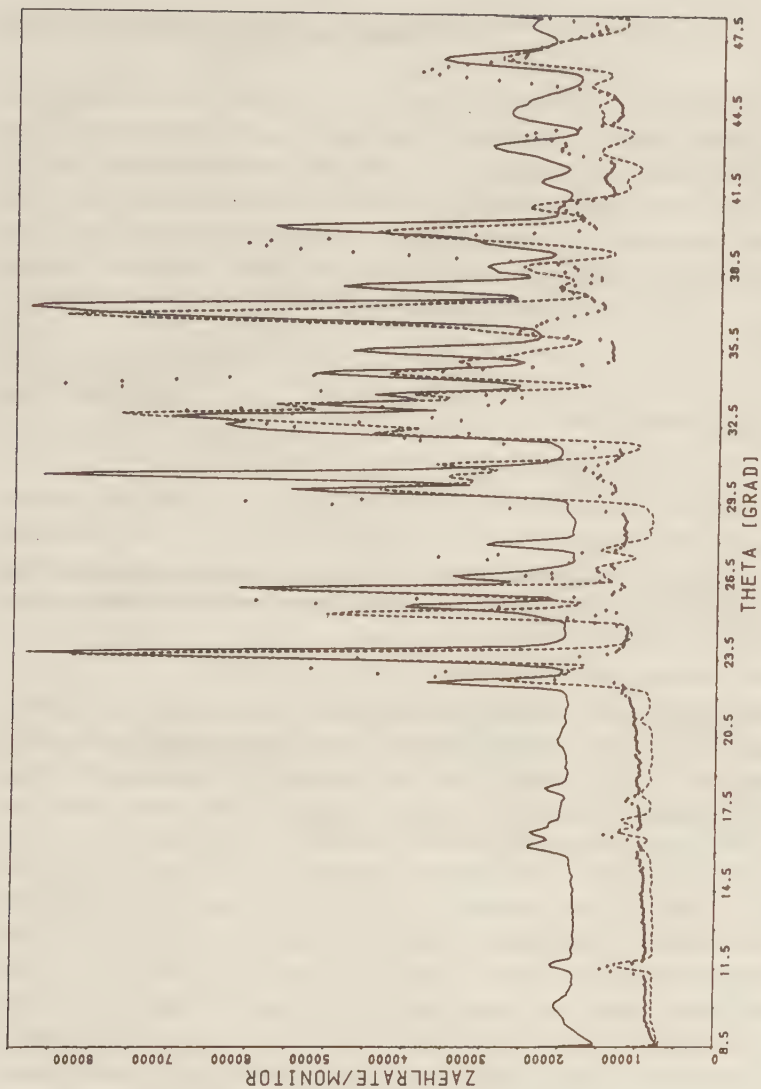


Abb. 5.6: D1B – Messungen der Ausgangssubstanz (durchgezogen) bei Raumtemperatur, sowie bei 1145 K (Punkte) und bei 435 K (strichliert) aus Meßreihe 1.

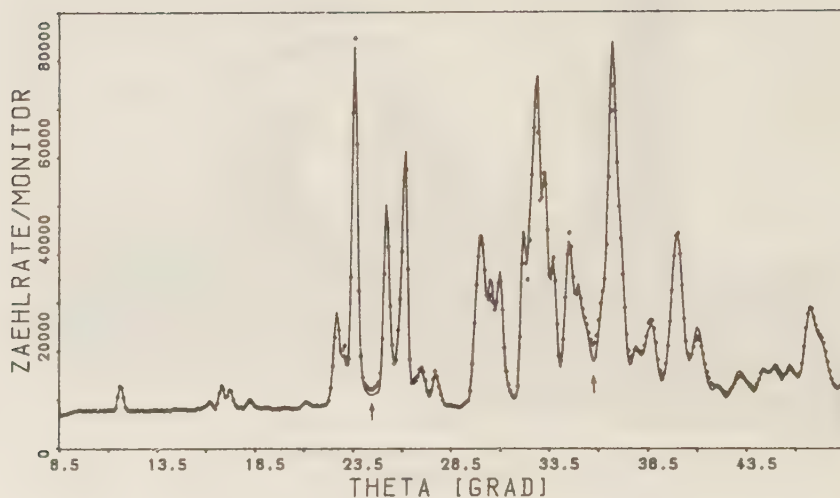


Abb. 5.7: Vergleich der beiden Meßreihen am D1B bei tiefen Temperaturen; Meßreihe 1 bei 435 K (durchgezogen) und Meßreihe 2 bei 411 K (Punkte). Die Zunahme der diffusen Intensität im Untergrund ist mit Pfeilen markiert.

Die Pulverdiagramme bei den jeweils tiefsten Temperaturen der einzelnen Meßreihen sind in Abb. 5.7 gegeneinander aufgetragen. Wichtig ist hierbei die Zunahme der diffusen Streuung, d.h. der Baufehler in der Probe, im Untergrund von Meßreihe 1 zu Meßreihe 2 (siehe Pfeile in Abb. 5.7).

5.3.3 Auswertung

5.3.3.1 Anpassung einzelner Intensitäten

Zunächst wurde der Verlauf der PU durch die Anpassung von Gaußkurven an eine einzelne Reflexgruppe ausgewertet. Ausgewählt wurde die Reflexgruppe mit dem Streuwinkelbereich $44^\circ \leq 2\theta \leq 49^\circ$. Sie enthält charakteristische Linien aller drei Phasen, liegt noch bei relativ großen d-Werten, d.h. die Überlagerung der einzelnen Reflexe ist noch gering, zeigt eine starke Intensitätsänderung als Funktion der Temperatur und ist frei von Ofenuntergrund. Die beteiligten Reflexe der einzelnen Phasen (je nach Temperatur) sind

PE (211), (121), (310)

CE (021), (220)

OE (121), (411), (420), (221)

Die einzelnen Reflexe wurden als überlagerte Gaußkurven im Sinne der kleinsten Quadrate an die Meßdaten angepaßt. Die Abbildung 5.8 zeigt die Temperaturabhängigkeit des intensitätsmäßig dominierenden Reflexes PE (121) $\leftrightarrow$ OE (221) während der zwei Temperaturzyklen. In beiden Zyklen setzt die Rückumwandlung bei ca. 820 K ein. Aus dem Vergleich der beiden Temperaturzyklen 1 und 2 erkennt man, daß die einzelnen Phasenanteile nicht reproduzierbar sind. Dies ist auch nicht zu erwarten, da nach dem ersten Abkühlen von PE ein Gemisch aus OE und CE – im Gegensatz zum vorher reinen OE – entsteht. Der Volumenanteil von PE nach dem zweiten Aufheizen ist geringer als beim ersten Heizzyklus, weil bei der ersten Umwandlung Fehlordnung entstanden ist, d.h. Intensität aus den Braggreflexen in den diffusen Untergrund gegangen ist. Das gesamte Bild stellt ein vollständiges Protokoll der Umwandlungszyklen PE $\leftrightarrow$ OE dar. So erkennt man z.B. den "athermischen" Charakter der Umwandlung OE nach PE beim ersten Aufheizen bei ca. 1250 K: Die Intensität "konvergiert" bei konstanter Temperatur. Offensichtlich nimmt die Intensität so lange zu, bis in der Probe die thermischen Gradienten – diese sind relativ groß, da schnell aufgeheizt wurde – ausgeglichen sind. Danach wandelt nichts mehr um. Erst eine weitere Temperaturerhöhung bringt eine neuerliche und starke Intensitätszunahme von PE.

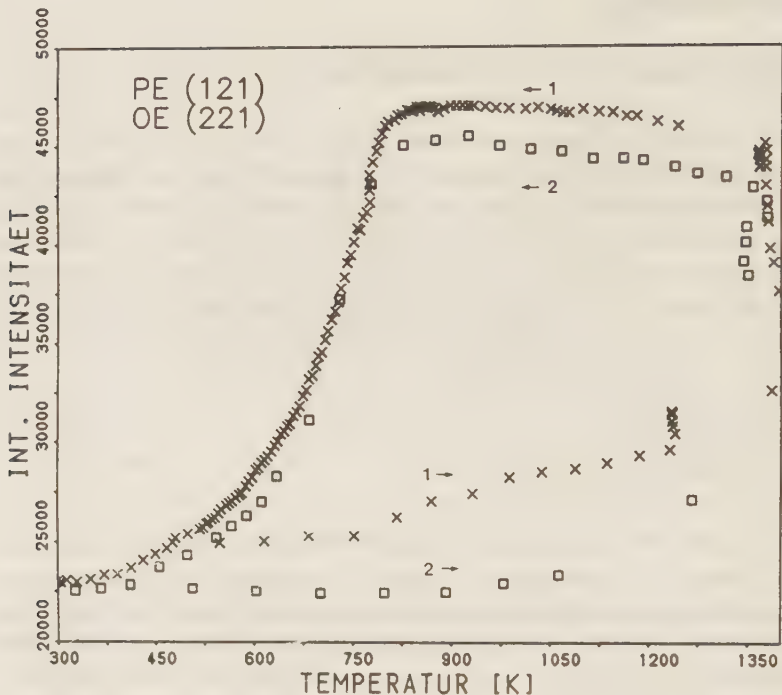


Abb. 5.8: Integrale Intensität des Reflexes OE (221)→PE (121) während der beiden Meßreihen am D1B. Die Kreuze bezeichnen Werte aus der Meßreihe 1, die Quadrate solche aus der Meßreihe 2. Die Pfeile zeigen die Vorgänge Aufheizen und Abkühlen an.

Die Intensität und die Halbwertsbreite des CE-Reflexes (021) während des ersten Temperaturzyklus zeigt Abb. 5.9. Wichtig erscheint hier nicht so sehr die erste "beobachtbare", d.h. sinnvoll aus überlagerten Einzelreflexen anpaßbare Intensität von CE, sondern die Konstanz der Halbwertsbreite über den gesamten Temperaturbereich. Daraus erhält man die Information, daß CE von Anfang an als geordnete Phase in größeren Volumenbereichen entsteht. Dies unterstreicht den martensitischen Charakter der Umwandlung PE → CE. Die größeren Fehler in der Halbwertsbreite bei höheren Temperaturen resultieren aus statistischen Gründen bei der Anpassung der Theoriefunktion an noch sehr kleine Intensitäten. Die Fehler der Intensitäten liegen in der Größenordnung der

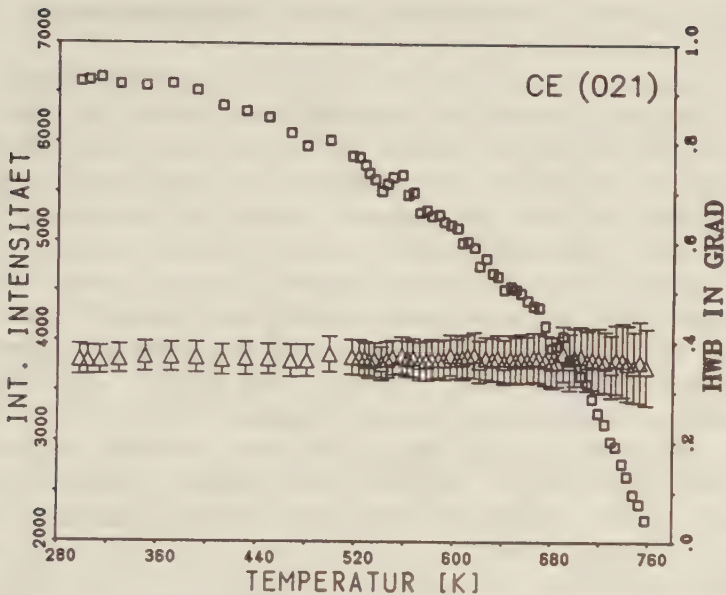


Abb 5.9: Integrale Intensität und Halbwertsbreite des CE (021) Reflexes während der ersten D1B – Meßreihe.

Ausdehnung der gezeichneten Symbole. Die Abweichung im "glatten" Verlauf der Intensitätswerte bei ca. 560 K ist ein Artefakt aus der Rechnung.

Ein Vergleich der Messungen, die während der Haltezeit bei konstanter Temperatur im Umwandlungsintervall aufgenommen wurden, ergab keine Änderungen der Intensität. Auch die Rückumwandlung verläuft somit "athermisch". Eine solche Temperaturabhängigkeit ist u. a. typisch für martensitische Phasenumwandlungen.

5.3.3.2 Auswertung mit dem Mehrphasen – Rietveldprogramm

Alle Startwerte für die strukturellen Parameter wurden aus den Ergebnissen der D1A-Messungen gewonnen. Pro Beugungsdiagramm standen 400 Meßpunkte zur Verfügung. Um die Zahl der freien Parameter zu reduzieren, wurde deshalb zunächst die Messung der Ausgangssubstanz (nur eine Phase) verfeinert. Daraus erhält man die von der Temperatur unabhängigen Geräteparameter wie 2θ – Nullpunkt, Auflösungsparameter U,V,W und den Asymmetrieparameter. Diese Werte wurden bei der weiteren Auswertung konstant gehalten. An die Meßdaten wurden 33 freie Parameter angepaßt (siehe Tabelle 5.3), wobei nur für die Phase PE freie Atomlageparameter zugelassen wurden. Die Auswertung sollte zwei Ergebnisse liefern. Zum einen sollte die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der Anteile der einzelnen beteiligten Phasen aus den berechneten Skalenfaktoren bestimmt werden. Zum anderen sollten die strukturellen Parameter als Funktion der Temperatur auf eine eventuelle Auslenkung oder Drehung einzelner Baugruppen, insbesondere der SiO_4 – Tetraeder, gegeneinander untersucht werden. Eine solche Analyse liefert in günstigen Fällen Auskünfte über die für die PU verantwortlichen Kräfte oder über die für die PU verantwortlichen Schwingungsmoden auf Grund nach der Umwandlung statischer Auslenkungsmuster. Ferner kann man Informationen über mögliche Vorläufereffekte einer PU in der Temperatur und über mögliche Umwandlungsmechanismen aus der Verfolgung der Atompositionen und ihrer thermischen Parameter erhalten.

5.3.3.2.1 Phasenseparation

Die Anteile der einzelnen Phasen in Volumenprozenten erhält man aus den berechneten Skalenfaktoren. Aus der *ersten Meßreihe* wurden in Temperaturabständen von ca. 50 K 14 Diagramme ausgewählt und ausgewertet. Wie aus Abb. 5.10a ersichtlich ist, bleibt dabei der PE – Anteil mit fallender Temperatur bis ca. 830 K in etwa konstant und wandelt anschließend in einem breiten Umwandlungsintervall bis 430 K um, wobei bei der niedrigsten Temperatur noch ein Rest PE vorhanden ist. Der Anteil von OE und CE ist bis zum Einsetzen der Rückumwandlung im Rahmen der Auswertungsgenauigkeit vernachlässigbar. Daß jeweils kleine endliche Anteile von OE und CE auch bei

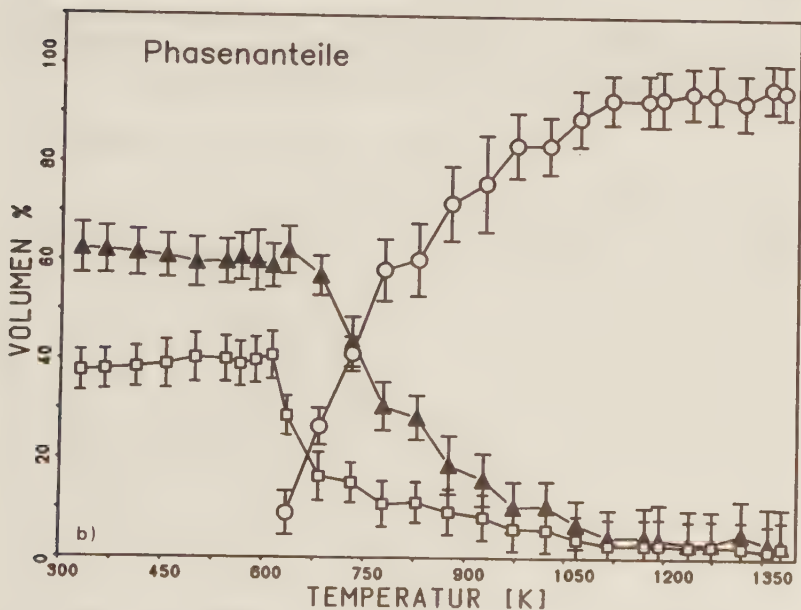
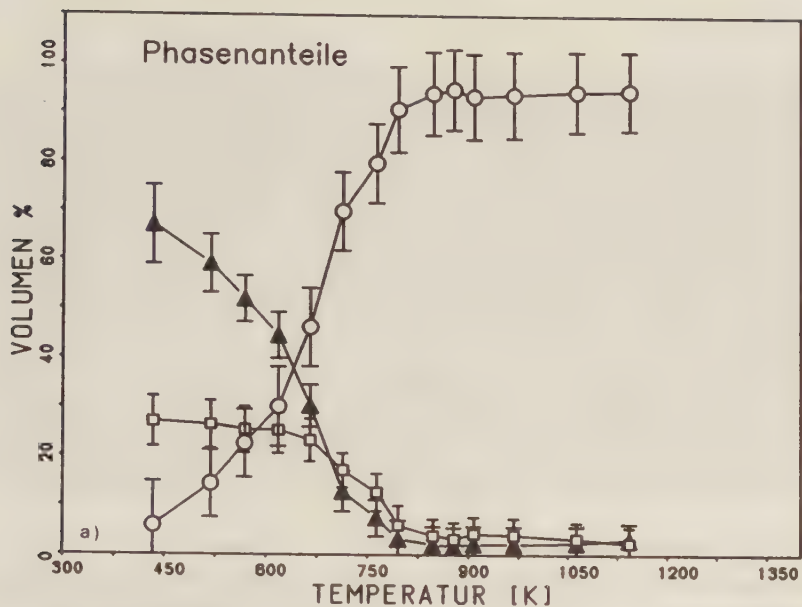


Abb 5.10: Anteile der einzelnen Phasen in Meßreihe 1 (a) und Meßreihe 2 (b) in Volumenprozenten. Kreise markieren PE-, Quadrate OE- und Dreiecke CE-Anteile.

den höchsten Temperaturen berechnet werden, dürfte ein Artefakt aus der Anpassung sein: Laut Eingabe soll das Programm drei Phasen an die Meßdaten anpassen, wobei einzelne Reflexe hoher Intensität von OE und CE mit denen von PE koinzidieren, andere signifikante Intensitäten von OE und CE bei den höchsten Temperaturen aber völlig fehlen. Da beim Rietveldverfahren jeweils alle Intensitäten simultan angepaßt werden, "ermittelt" das Rechenverfahren aus den PE-Intensitäten kleine Anteile von OE und CE, die physikalisch oberhalb der Rückumwandlung nicht vorhanden sind. Einen wesentlichen Einfluß auf diesen Fehler dürfte die relativ geringe Anzahl der Meßpunkte haben, wie ein Vergleich mit den Auswertungen der Messungen am D1A zeigt, wo die Intensitäten nicht vorhandener Phasen praktisch zu Null gerechnet werden. Die relativ großen Fehler der einzelnen Volumenanteile entstehen wohl durch die starke Korrelation der Skalenfaktoren mit den Temperaturfaktoren.

Ab dem Einsetzen der Umwandlung zeigt die OE-Phase zwar einen stärkeren Anstieg als CE, läuft dann aber flach auf einen konstanten Wert von knapp 20 Volumenprozent zu. Der CE-Anteil hat nach dem Einsetzen der Rückumwandlung die größere Zuwachsrate und nimmt fast den gesamten Anteil von umgewandeltem PE auf. Bei dieser direkten Interpretation ist natürlich ein eventueller Umwandlungspfad $PE \Rightarrow OE \Rightarrow CE$ nicht berücksichtigt.

Die Phasenanteile in der *zweiten Meßreihe* aus 31 Temperaturpunkten sind in Abb. 5.10b eingetragen. Der Volumenanteil der PE-Phase ist bis etwa 1100 K konstant und beginnt dann bereits merklich umzuwandeln. Im Unterschied zur ersten Meßreihe ist der Beginn des Intervalls der Rückumwandlung deutlich in der Temperatur nach oben verschoben und der PE-Anteil geht bei 630 K gegen Null. Das Verschwinden der Hochtemperaturphase PE – im Gegensatz zur scheinbaren Existenz von OE und CE bei über 1300 K – läßt sich folgendermaßen erklären: Da die Temperaturabhängigkeit der PE-Parameter untersucht werden sollte, besitzt diese Phase als einzige in der Rechnung freie Atomlageparameter. Diese Werte müssen im gesamten Existenzbereich ihrer Phase kristallchemisch sinnvoll bleiben. Mit sinkender Temperatur nimmt der PE-Phasenanteil ab, und etwa ab 630 K ist eine kristallographisch sinnvolle Anpassung der PE-Struktur neben den beiden Phasen OE und CE nicht mehr möglich. Dieser Temperaturwert gibt dann das physikalische Verschwinden der Hochtemperaturphase PE an. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert aus den D1A-Messungen.

In der zweiten Meßreihe besitzt CE ab dem Einsetzen der Rückumwandlung einen deutlich höheren Phasenanteil als OE. Beide Phasen laufen unterhalb 630 K auf einen konstanten Wert zu. Die Werte der relativen CE- und OE-Anteile sind gegenüber der ersten Meßreihe verschoben. Dieses Ergebnis entspricht der beobachteten Nichtreproduzierbarkeit der relativen Phasenanteile aus der Auswertung einzelner Intensitäten. Dabei muß berücksichtigt werden, daß bei den angegebenen Volumenprozenten der jeweils entstandene Anteil an fehlgeordneten Bereichen *nicht* mit einbezogen wird, da bei der Rietveld-anpassung nur reine Braggstreuung angepaßt, d. h. der Untergrund und damit auch die Information über die Fehler in der Probe abgezogen wird. Als Fazit sei noch einmal hervorgehoben, daß sich die beiden unmittelbar hintereinander ausgeführten Meßreihen am D1B deutlich in der Zeit- und Temperaturabhängigkeit des Umwandlungsverhaltens unterscheiden.

5.3.3.2.2 Strukturverfeinerungen von Protoenstatit

Die Verfeinerungen der Atomlagen als Funktion der Temperatur ergaben für beide Meßreihen ein übereinstimmendes Ergebnis: Es wurde keine signifikante Änderung in den Lageparametern und insbesondere keine relevante Änderung in der Orientierung der Baugruppen zueinander festgestellt.

Wegen der großen Menge der Daten werden die berechneten Parameter hier exemplarisch für eine Temperatur aus dem Umwandlungsintervall in Form einer Tabelle und für mehrere Temperaturen in graphischer Form präsentiert. Abb. 5.11 zeigt für vier Temperaturen aus dem Umwandlungsintervall die berechneten Atomlagen in Form der drei Bauelemente der Struktur – den SiO_4 -Tetraeder sowie den fast regulären M1-Oktaeder und den verzerrten M2-Oktaeder – in einer (b,c)-Projektion. Aus der Abbildung ist ersichtlich, daß insbesondere auch keine Drehung der Tetraeder um Achsen parallel zu $\mathbf{a}^*$ beobachtet wird. Auslenkungen dieser Art entsprechen einem Knicken der Ketten in sich in der Projektionsebene und sind für die Umwandlung sowohl nach OE als auch nach CE unbedingt nötig. Somit scheidet eine solche Drehung als Vorläufereffekt oder als für die PU direkt verantwortlich aus. Dieses Ergebnis unterstreicht den martensitischen Charakter der untersuchten PU: Die Hochtemperaturphase PE bleibt bis zur Umwandlung stabil, um dann

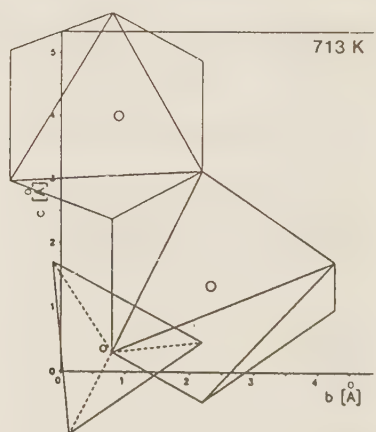
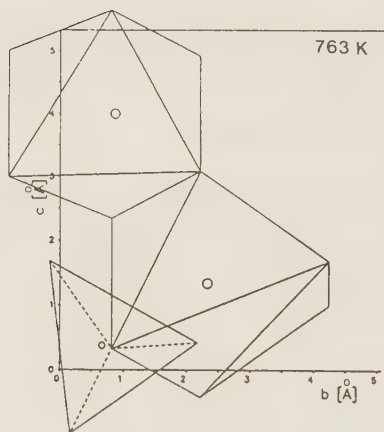
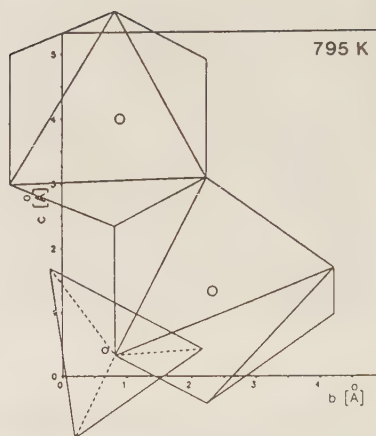
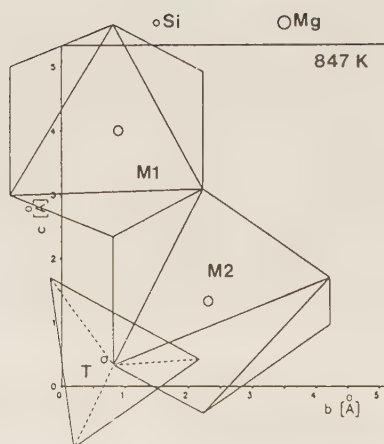


Abb 5.11: (b,c) – Projektion der drei Baueinheiten der PE – Struktur: SiO_4 – Tetraeder mit Spitze nach unten, M1 – und M2 – Oktaeder. Ergebnisse der Strukturverfeinerungen der D1B – Meßreihe 1 aus dem Umwandlungsintervall.

Tabelle 5.3: Ergebnisse einer RIETVELD – Verfeinerung, D1B – Messung

PROTOENSTATIT Meßreihe 2, Temperatur ca. 780 K

Atom	x	y	z	B[Å ²]
Mg1	.0	.099(8)	.75	3.0(1.)
Mg2	.0	.263(8)	.25	3.8(1.)
Si	.304(7)	.082(7)	.063(8)	.7(4)
O1	.123(8)	.097(8)	.065(9)	1.2(5)
O2	.371(8)	.245(8)	.076(9)	1.1(5)
O3	.352(8)	.988(8)	.312(9)	2.4(7)

Skalenfaktoren

PE 203(22)

OE 19(2)

CE 107(17)

Gitterkonstanten [Å]

	a	b	c	β [°]	B[Å ²]
PE	9.27(5)	8.83(2)	5.34(3)		
OE	18.50(3)	8.78(1)	5.339(6)		2.5(1.8)
CE	9.69(6)	8.72(5)	5.35(2)	109.7(1)	2.3(1.4)

R – Werte: $R_{wp} = .13$ $R_e = .08$

interatomare Abstände in Å, Fehler jeweils ± 0.07 Å

Si – O1	1.73	Mg1 – O1	2.01	Mg2 – O1	2.09
O2	1.62	O1'	2.28	O2	2.09
O3	1.63	O2	1.97	O3	2.34
O3'	1.55				

Silikatkettenwinkel O3' – O3 – O3'' $\alpha = 164.3^\circ \pm 1.5^\circ$

schnell und in größeren Bereichen umzuwandeln.

In Tabelle 5.3 sind die Ergebnisse der Strukturverfeinerung der Messung bei 780 K aus der zweiten Meßreihe eingetragen. Die Übereinstimmung der berechneten Parameter mit den Werten aus den D1A-Messungen ist im Rahmen der erzielten Genauigkeit gut. Die ermittelten Standardabweichungen sind entsprechend der geringeren Auflösung und des – auf Grund der Meßziele – eingeschränkten Meßbereichs deutlich schlechter als bei den Messungen am D1A. Aus den Lageparametern wurden die in der Tabelle angeführten Abstände in den drei Baugruppen und der Knickwinkel der Kette bestimmt. Die isotropen Temperaturfaktoren und die Gitterkonstanten aus beiden Meßreihen zeigten keine Anomalie in ihrer Temperaturabhängigkeit.

5.3.3.2.3 Schwierigkeiten bei der Auswertung

Aus dem Aufbau des PSD am D1B gegenüber der Verwendung herkömmlicher, fahrbarer Zählrohre resultieren Schwierigkeiten bei der Auswertung der Daten: Das prinzipielle Fehlen von Sollekollimatoren zwischen Probe und Detektor äußert sich neben der schlechteren Auflösung vor allem bei Messungen, bei denen außer der Probe noch weiteres Material (z.B. Ofen, Kryostat oder Druckzelle) durchstrahlt werden muß, negativ. Im vorliegenden Fall sind die Reflexe des Niob-Hitzeschildes aufgespalten und können nicht wie bei den D1A-Daten einfach als zusätzliche Phase mitverfeinert werden. Dieser Umstand erzwingt, Bereiche mit "Ofenreflexen" aus der Rechnung auszuschließen. Dies führt durch Abbrucheffekte (Anschnitten von Reflexen) an den Intervallgrenzen allgemein zu einer höheren Empfindlichkeit und höheren Ungenauigkeit der Anpassung.

Das Rietveldverfahren ist eine *Profilanalyse*, bei der charakteristische Profilformen in der Anpassung verwendet werden. Um eine Profilanalyse zu ermöglichen, wird normalerweise bei einer Strukturmessung mit einem PSD aus Einzelzellen der PSD um Bruchteile der Zellenbreite verfahren. Aus der winkeltgerechten Überlagerung mehrerer solcher Messungen wird die resultierende Profilform gewonnen. Das Messen mit stehendem PSD nach der Vorgabe möglichst kurzer Meßzeiten erbringt also zusätzliche Schwierigkeiten. Eine eigentliche Profilanalyse ist in diesem Fall, solange die Ausdehnung einer

Detektorzelle nicht klein gegenüber dem Probendurchmesser ist, nur erschwert durchführbar. Ein besonderes Problem bei der Auswertung der vorliegenden Messungen war die Zuordnung der Intensitäten der einzelnen Phasen, bedingt durch die hohe Überlagerung von Reflexen verschiedener Phasen.

Trotz der erwähnten Probleme erzielte die Auswertung der D1B-Daten eine ausreichende Genauigkeit für einen detaillierten Einblick in die Zeit- und Temperaturabhängigkeit der PU, die strukturelle Stabilität von PE bei der PU.

5.3.3.3 Untergrund der Pulverdiagramme

Bei der Auswertung der Einzelintensitäten und der ganzen Pulverdiagramme nach Rietveld wurde jeweils der Untergrund vernachlässigt, i.e. vor der eigentlichen Auswertung abgezogen. Hier soll nun semiquantitativ das Verhalten des Untergrunds und damit das der bei der Umwandlung in der Probe entstehenden Baufehler beschrieben werden.

Zum Untergrund eines n-Pulverdiagramms tragen – neben systematischen (z.B. Hallenuntergrund, Ofenreflexe etc.) und statistischen Fehlern (z.B. elektronische Fehler) – verschiedene Streueignisse mit unterschiedlicher 2θ -Abhängigkeit bei. So erzeugt z.B. die Streuung an unkorrelierten Punktdéfekten oder der Beitrag aus der Mehrfachstreuung einen in 2θ konstanten Untergrund, der "thermische" Anteil am Untergrund der inelastisch kohärent gestreuten Neutronen wächst mit 2θ proportional zu $(1 - \exp(-2B))$, (B: Temperaturfaktor), und eindimensionale (Stäbe) bzw. zweidimensionale (Ebenen) diffuse Streuung macht sich nach ihrer jeweiligen charakteristischen Streufunktion (siehe z.B. Boysen, 1985) als lokale Intensitätserhöhung bemerkbar. Aus den Einkristallmessungen ist die Existenz von diffusen Stäben parallel zu a^* und ihr Zusammenhang mit den Stapelfehlern bekannt. An Hand der D1B-Meßdaten läßt sich nun der allgemeine Anteil des Untergrunds und an geeigneter Stelle in 2θ der Anteil der diffusen Stäbe als Funktion der Temperatur innerhalb einer Meßreihe und als Funktion der unterschiedlichen Temperaturbehandlung der beiden Meßreihen verfolgen. An Hand von Abb. 5.7 wurde schon auf die Zunahme des diffusen Untergrunds im Vergleich der jeweils tiefsten Temperaturen von Meßreihe 1 zu Meßreihe 2 hingewiesen. Abb. 5.12 zeigt, daß auch bei hohen Temperaturen die diffuse Intensität im Untergrund von Meßreihe 1

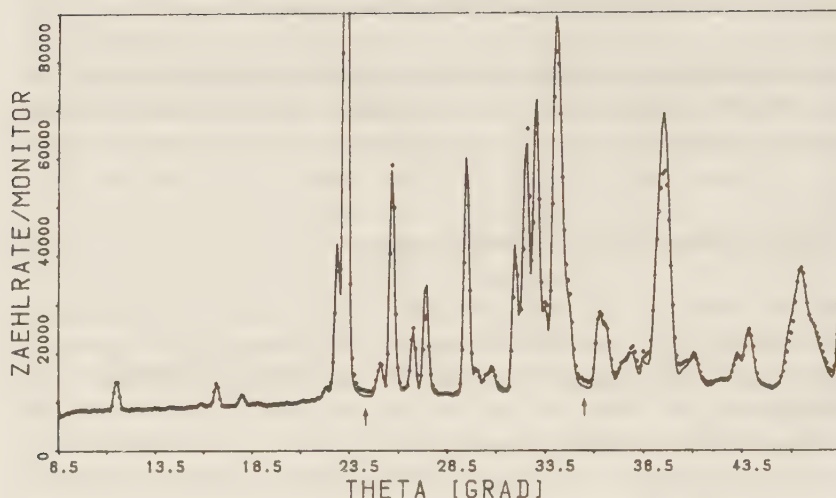


Abb. 5.12: Vergleich der beiden Meßreihen am D1B bei hohen Temperaturen; Meßreihe 1 bei 1068 K (durchgezogen) und Meßreihe 2 bei 1063 K (Punkte). Die Zunahme der diffusen Intensität im Untergrund ist mit Pfeilen markiert.

zu Meßreihe 2 zugenommen hat. Insbesondere erkennt man, daß bei $2\theta = 24.5^\circ$ der Untergrund in diesem von Braggreflexen freien Gebiet gestiegen ist, während er bei geringfügig kleineren und größeren 2θ -Werten annähernd gleich hoch geblieben ist. Dies ist auf die Zunahme der Intensität der diffusen Stäbe zurückzuführen. Die diffuse Streuung in Form von Stäben wird durch planare Baufehler verursacht. Da bei der PU Schichten (100) gegeneinander verschoben werden, resultiert die Intensität der diffusen Stäbe wahrscheinlich fast ausschließlich von der Streuung an im Ausgangsmaterial vorhandenen und bei der Umwandlung gebildeten Stapelfehlern.

Die Temperaturabhängigkeit des gestreuten Untergrunds bei $2\theta = 24.5^\circ$ für beide Meßreihen ist in Abb. 5.13 dargestellt. Die Werte aus Meßreihe 1 sind

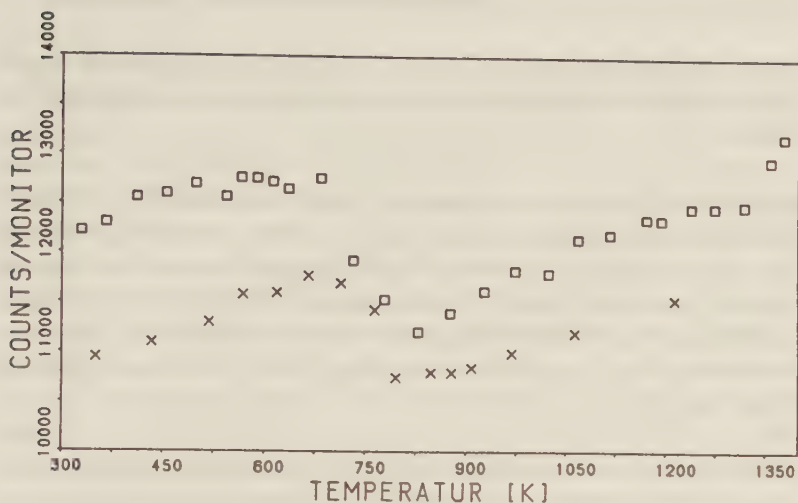


Abb. 5.13: Der diffuse Untergrund der D1B-Messungen bei $2\theta = 24.5^\circ$ als Funktion der Temperatur; Meßreihe 1: Kreuze, Meßreihe 2: Quadrate.

mit Kreuzen gekennzeichnet. Der Untergrund fällt mit sinkender Temperatur bis ca. 800 K und steigt danach steil an. Diese Temperatur liegt knapp unterhalb des Einsetzens der Rückumwandlung, wie die Analyse der Phasenanteile zeigt. Ab ca. 600 K nimmt der Untergrund wieder kontinuierlich ab. Der diffuse Untergrund aus Meßreihe 2 ist auch bei hohen Temperaturen merklich höher als bei Meßreihe 1, d.h. Stapelfehler, die während der Meßreihe 1 entstanden sind, heilen beim zweiten Aufheizen und Umwandeln in PE nicht (vollständig) aus. Wie zuvor fällt der Untergrund bis ca. 825 K, um dann ebenfalls stufenartig zuzunehmen. Das Einsetzen der Intensitätszunahme bei etwas höheren Temperaturen ist vergleichbar mit dem in der Temperatur höheren Einsetzen der Rückumwandlung in Meßreihe 2. Beide Meßreihen zusammengenommen ergeben bezüglich des diffusen Untergrunds folgende Aussagen:

- 1) Wie der Vergleich der Meßreihen bei hohen und tiefen Temperaturen zeigt, rührt der Unterschied in der Intensität des diffusen Untergrunds im wesent-

lichen von der Intensität der diffusen Stäbes her, d.h. der Häufigkeit der bei der Umwandlung gebildeten Stapelfehler.

- 2) Die stufenartige Zunahme der diffusen Intensität, i.e. die verstärkte Bildung vieler Stapelfehler erfolgt auf der Temperaturskala nach dem Einsetzen und mit der PU.
- 3) Eine Korrelation der unterschiedlichen Anfangstemperaturen der Rückumwandlung und ihr qualitativ anderes Verhalten (Meßreihe 1: PE konstant bis ca. 800 K; Meßreihe 2: frühes und gleichmäßiges Einsetzen der Umwandlung ab ca. 1100 K) mit dem Fehlordnungsgrad läßt wohl darauf schließen, daß eine erhöhte Stapelfehlerdichte mit vielen Keimen der beiden Tieftemperaturphasen das Einsetzen der Umwandlung schon bei höheren Temperaturen begünstigt.
- 4) In Meßreihe 2 zeigt der erneute Anstieg der diffusen Intensität die neuerliche, vermehrte Bildung von Stapelfehlern bei der PU.

5.4 Neutronen – Einkristallmessungen

Aus der Untersuchung temperaturinduzierter martensitischer Phasenumwandlungen an einigen Metallen ist bekannt, daß vor der eigentlichen Umwandlung sogenannte Vorläufereffekte beobachtet werden. So haben z.B. Moine et al. (1984) an der für martensitische PU typischen Verbindung $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ einen "vormartensitischen Phasenübergang ... in eine intermediäre Phase" sowie ein "soft phonon" mittels inelastischer Neutronenstreuung gemessen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei der Beobachtung von Anomalien der Dispersionszweige an Metallen immer die Schwierigkeit besteht, die für ihre Entstehung verantwortlichen Anteile aus der *atomaren* Struktur und der *elektronischen* Struktur zu separieren. Frey et al. (1979) haben bei der Untersuchung der martensitischen hcp $\Rightarrow$ fcc-Umwandlung in reinem Kobalt ebenfalls mit Neutronenstreuung das verstärkte Einsetzen von Keimwachstum und eine "scharfe Abnahme" des elastischen Moduls c_{44} beobachtet.

Im Falle der Umwandlung PE $\Rightarrow$ CE sind aus der Differenz der beiden Strukturen die erwähnten Umwandlungsmodelle abgeleitet worden. Allen gemeinsam ist der Vorgang der "Umorientierung" einer Oktaederschicht. Dazu ist ein Abgleiten von Sauerstoffschichten gegeneinander nötig, und zwar unabhängig von der Richtung der Kationenbewegung. Ein solcher Schervorgang auf Flächen (100) in Richtung [001] ist in der Elastizitätstheorie mit dem elastischen Modul c_{55} verknüpft. Abb. 5.14 zeigt in einem schematischen Strukturbild von PE die Tetraeder- und Oktaederschichten ungefähr aus **b**-Richtung. Am unteren Bildrand sind zusätzlich für die betrachtete (**a,c**)-Ebene Spannungen und Deformationen und die jeweiligen elastischen Module symbolisch dargestellt. Falls die "Umorientierung" der Oktaederschichten durch elastische Scherwellen auf (100) parallel [001] induziert wird, muß dies in der Temperaturabhängigkeit von c_{55} als Vorläufereffekt oder bei der PU selbst zum Ausdruck kommen. Im vorliegenden Fall genügt es also, nur diesen Teilbereich der Gitterdynamik zu betrachten, und alle entsprechenden Messungen beschränkten sich nur auf die Bestimmung der einzelnen Komponente c_{55} des Elastizitätstensors.

skopischen Bild der Phononen hergestellt werden: In der allgemeinen Formulierung des Hooke'schen Gesetzes (5.1) sind die mechanischen Spannungen (Spannungstensor σ_{ij}) und die Deformationen (Deformationstensor ϵ_{kl}) zueinander proportional. Der vermittelnde Tensor ist der Elastizitätstensor c_{ijkl}

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} \epsilon_{kl} \quad i, j, k, l = 1, 2, 3 \quad (5.1)$$

Bei der Anwendung auf ein konkretes Kristallsystem reduziert die Kristallsymmetrie die Anzahl der unabhängigen Tensorkomponenten, die ungleich Null sind. Im vorliegenden orthorhombischen Fall hat c_{ijkl} 9 unabhängige Elemente ungleich Null. Üblicherweise verwendet man als abkürzende Schreibweise die Indizierung des Tensors nach Voigt nach folgender Vorschrift: $ii \rightarrow i$, $ij \rightarrow 9 - i - j$ für $i \neq j$.

Um spezielle Komponenten von c_{ijkl} messen zu können, braucht man die Lösung der elastodynamischen Grundgleichungen (5.2) für den Fall der Ausbreitung ebener Wellen, hier Phononen.

$$(-\rho v^2 \delta_{ik} + c_{ijkl} q_j q_l) u_k = 0 \quad (5.2)$$

Dabei bezeichnen die Auslenkungen $u(r, t) = u_0 e^{2\pi i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \nu t)}$ eine ebene Welle mit ihrem Ausbreitungsvektor $\mathbf{q}$ und ihrer Frequenz ν bzw. Wellenlänge $\lambda = 1/q$. Weitere Größen sind die Dichte ρ und das Kroneckersymbol δ_{ik} . Das Gleichungssystem (5.2) hat eine nichttriviale Lösung, wenn seine Determinante verschwindet. Daraus erhält man eine Gleichung 3. Grades in ν^2 für eine gegebene Richtung $\mathbf{q}$, d.h. im allgemeinen drei Lösungen für ν^2 .

Die inelastische Neutronenstreuung erlaubt es, Dispersionskurven, d.h. die Abhängigkeit $\nu(\mathbf{q}, i)$ der Phononenfrequenzen von ihrem Ausbreitungsvektor zu messen. Die Schallgeschwindigkeiten in einer bestimmten Kristallrichtung entsprechen dann der Gruppengeschwindigkeit eines Wellenpakets

$$v = \left(\frac{\partial \nu}{\partial q} \right)_{\mathbf{q}=0} \quad (5.3)$$

Die Steigung eines akustischen Dispersionszweigs am Bragg-Punkt

(Γ -Punkt) ist also gleich der Schallgeschwindigkeit für eine gegebene Richtung und bestimmt im vorliegenden Fall über (5.4) die elastische Konstante

$$c_{ij} = v^2 \rho. \quad (5.4)$$

Zur "Messung" von c_{55} wurde also in der (a,c)-Ebene als Funktion der Temperatur jeweils der Anstieg des transversal akustischen (TA) Dispersionszweiges verfolgt und daraus die Steigung ermittelt.

5.4.2 Messungen am UNIDAS

Die inelastischen und rein elastischen Messungen wurden am n -Dreiachsenspektrometer UNIDAS am FRJ-2 Reaktor der KFA Jülich zusammen mit dem Betreuer des Geräts, G. Eckold, ausgeführt (Schrader et al. 1987a,b,c). Die Abb. 5.15 zeigt den schematischen Aufbau des Geräts. Eine detaillierte Beschreibung des Spektrometers und seiner Meßmöglichkeiten findet sich bei Eckold und Mitlacher (1982).

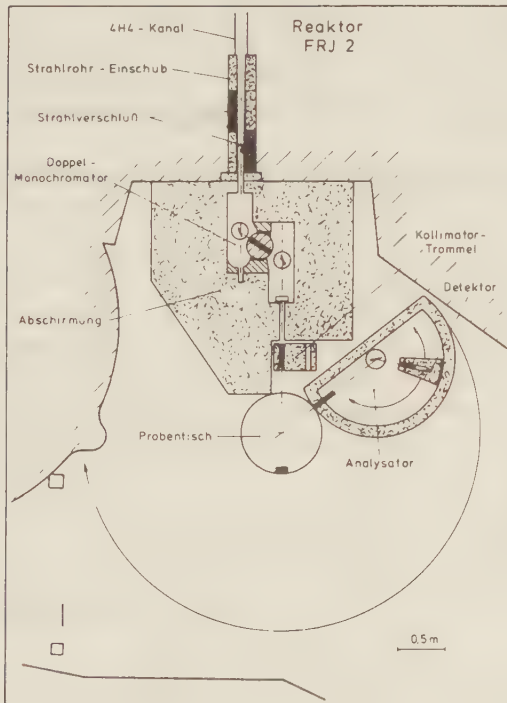


Abb. 5.15: Schematischer Aufbau des Dreiachsenspektrometers UNIDAS, entnommen aus Eckold u. Mitlacher, 1982.

5.4.2.1 Messungen mit inelastischer Neutronenstreuung

Die Intensität der an den Phononen gestreuten Neutronen ist proportional zum doppelt differentiellen Wirkungsquerschnitt der inelastisch kohärenten Ein-Phononenstreuung (s. z.B. Lovesey, 1984):

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{coh}}^{\text{inel}} = \frac{k_f (2\pi)^3}{k_i 2v_0} \sum_{\mathbf{r}} \sum_{\mathbf{j}, \mathbf{q}} \omega_j^{-1}(\mathbf{q}) |F_{\text{inel}}^j(\mathbf{Q}, \mathbf{q})|^2 \cdot [\eta_j(\mathbf{q}) \delta(\omega + \omega_j(\mathbf{q})) \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - 2\pi\mathbf{H}) + (\eta_j(\mathbf{q}) + 1) \delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - 2\pi\mathbf{H})] \quad (5.5)$$

mit

$$F_{\text{inel}}^j(\mathbf{Q}, \mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{d}} \bar{b}_{\mathbf{d}} (M_{\mathbf{d}})^{-1/2} e^{-W_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q})} e^{i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{d}} (\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_{\mathbf{d}}^j(\mathbf{q})). \quad (5.6)$$

Dabei bedeuten in (5.5) und (5.6)

$d\sigma$	differentieller Wirkungsquerschnitt
$d\Omega$	Raumwinkелеlement
dE	Energieelement
$\mathbf{k}_i, \mathbf{k}_f$	einfallender, ausfallender Wellenvektor des Neutrons
v_0	Volumen der Elementarzelle
$\omega_j(\mathbf{q})$	Frequenz des j-ten Dispersionszweigs an der Stelle $\mathbf{q}$
$F_{\text{inel}}^j(\mathbf{Q}, \mathbf{q})$	inelastischer Strukturfaktor für den j-ten Dispersionszweig
$\eta_j(\mathbf{q}) = (e^{\beta \hbar \omega_j(\mathbf{q})} - 1)^{-1}$	Boseterm mit $\beta = 1/k_B T$
$\boldsymbol{\tau} = 2\pi\mathbf{H}$	reziproker Gittervektor
$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$	Streuvektor
$\mathbf{d}$	Position des Atoms $\mathbf{d}$ in der Einheitszelle
$\mathbf{q}$	Wellenvektor des Phonons
$\hbar$	Planck'sches Wirkungsquantum / 2π
$\hbar\omega_j(\mathbf{q})$	Energie des Phonons im Zweig j
$\mathbf{e}_{\mathbf{d}}^j(\mathbf{q})$	Polarisationsvektor der Mode
$M_{\mathbf{d}}$	Masse des Atoms $\mathbf{d}$
$\bar{b}_{\mathbf{d}}$	kohärente Streulänge des Atoms $\mathbf{d}$
$W_{\mathbf{d}}(\mathbf{Q})$	Temperaturfaktor des Atoms $\mathbf{d}$

In Gleichung (5.5) steht der Term $\delta(\omega + \omega_j(\mathbf{q})) \delta(\mathbf{Q} + \mathbf{q} - 2\pi\mathbf{H})$ für einen Streuprozess, bei dem ein Phonon vernichtet wird, bzw. $\delta(\omega - \omega_j(\mathbf{q})) \delta(\mathbf{Q} - \mathbf{q} - 2\pi\mathbf{H})$ für die Erzeugung eines Phonons mit den beiden δ -Funktionen für die Energie und Impulserhaltung. Aus Gleichung (5.6) kann man günstige Fälle für die gestreute Intensität entnehmen, d.h. die "Phononenintensität" geht mit

- a) dem Vorfaktor und Betragsquadrat der statischen Strukturamplitude aus der elastischen n -Streuung, d.h. man wählt eine Brillouinzone eines Braggreflexes hoher Intensität.
- b) dem Skalarprodukt $\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j^s(\mathbf{q})$ Streuvektor mal Polarisationsvektor, d.h. man erhält für rein transversal polarisierte Phononen maximale Intensität dann, wenn $\mathbf{Q}$ parallel zu $\mathbf{e}_j^s(\mathbf{q})$ ist. Rein "transversal" heißt, $\mathbf{e}_j^s(\mathbf{q})$ steht senkrecht auf $\mathbf{q}$. Damit muß der Streuvektor $\mathbf{Q}$ senkrecht zu $\mathbf{q}$ liegen.
- c) $(\mathbf{Q} \cdot \mathbf{e}_j^s(\mathbf{q}))^2 e^{-2W_d(\mathbf{Q})}$ Mit b) ist dann die Intensität proportional zu $Q^2 e^{-2W_d(\mathbf{Q})}$, d.h. es gibt einen optimalen Bereich von Q -Werten.

Nach diesen Überlegungen wurden die beiden Γ -Punkte (12,0,0) bzw. (204) (OE-Indizierung) mit den Ausbreitungsrichtungen $[00\xi]$ bzw. $[\xi 00]$ in der (a,c)-Ebene ausgewählt. Beide Messungen bestimmen c_{55} . Die jeweiligen Phononenwellenvektoren liegen aber in zueinander senkrechten Richtungen. Die Streusituation am Γ -Punkt (12,0,0) im reziproken Raum ist in Abb. 5.16 skizziert.

Wegen der Energieerhaltung ist nach der Wahl eines Phononen-Pseudoimpulsvektors $\mathbf{q}$ noch ein Streuparameter frei wählbar. Aus der Abbildung ist die gewählte Geometrie mit $k_i > k_f$ erkennbar. Das Neutron gewinnt beim Streuprozess Energie.

Folgende *Meßparameter* waren eingestellt: Streuung an (002) des HOPG Monochromators unter dem Glanzwinkel $2\theta_M = 41.14^\circ$. Dies ergibt für den einfallenden Wellenvektor $k_i = 2.665 \text{ \AA}^{-1}$. Höhere Beugungsordnungen wurden mit einem Graphitfilter unterdrückt. Als Analysator wurde ebenfalls ein HOPG-Kristall (002) verwendet. Alle Phononen wurden "fokussiert" gemessen, d.h. für transversal akustische Phononen mit alternierendem Streusinn, also "Streuung

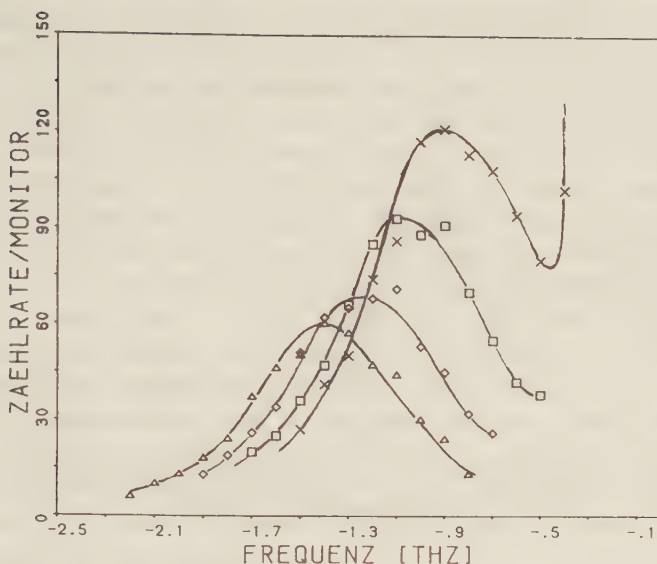


Abb. 5.17: Am Γ -Punkt (12,0,0) gemessene Phononensignale bei $T = 1095$ K. Kurvenparameter ist q und zwar: Kreuze: $q = -.1$, Quadrate: $q = -.12$, Rauten: $q = -.14$ und Dreiecke: $q = -.16$. Messungen mit konstantem k_z und konstantem q . Unkorrigierte Zählraten auf gemeinsamen Monitor skaliert. Die durchgezogenen Linien dienen als optische Führung.

Zur Überprüfung der Meßdaten auf etwaige Überlagerungen wurden die gemessenen Halbwertsbreiten der Phononen mit einem Programm zur Berechnung von Auflösungskorrekturen an Dreiachsenspektrometern nachgerechnet. Die erzielte gute Übereinstimmung bestätigte, daß jeweils nur ein "Phonon" gemessen wurde (H. Boysen, pers. Mitteilung, 1987). Die Bestimmung der Phononlagen erfolgte mittels einer Anpassung einer Gaußkurve mit linearem Untergrund im Sinne der kleinsten Quadrate. Aus den so berechneten Frequenzen und den eingestellten q -Werten läßt sich über eine Regressionsgerade die Anfangssteigung des TA-Dispersionszweiges und daraus über Gleichung (5.4) der Wert von c_{55} ermitteln.

Für die PE- und OE-Struktur liegen Vergleichswerte von c_{55} aus der Literatur vor: Vaughan und Bass (1983) haben mit Brillouinstreuung an einem mit Li und Sc stabilisierten PE-Kristall bei Umgebungsbedingungen einen Wert von

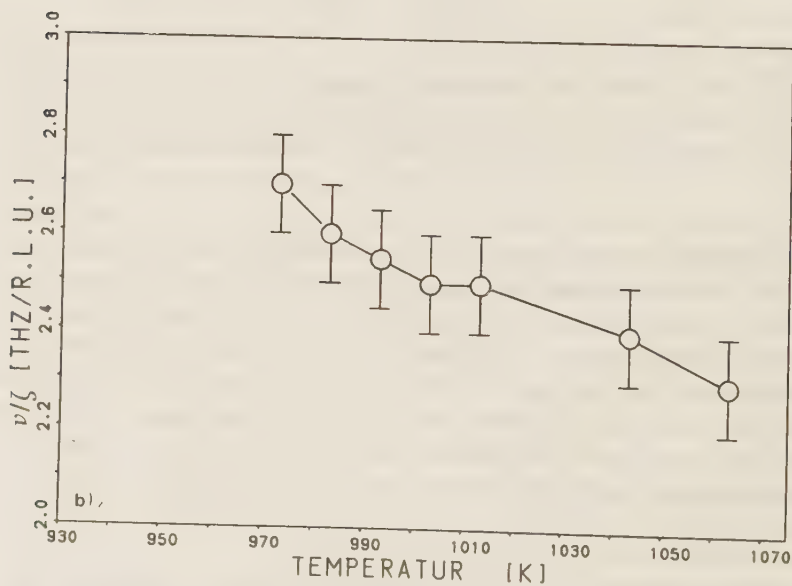
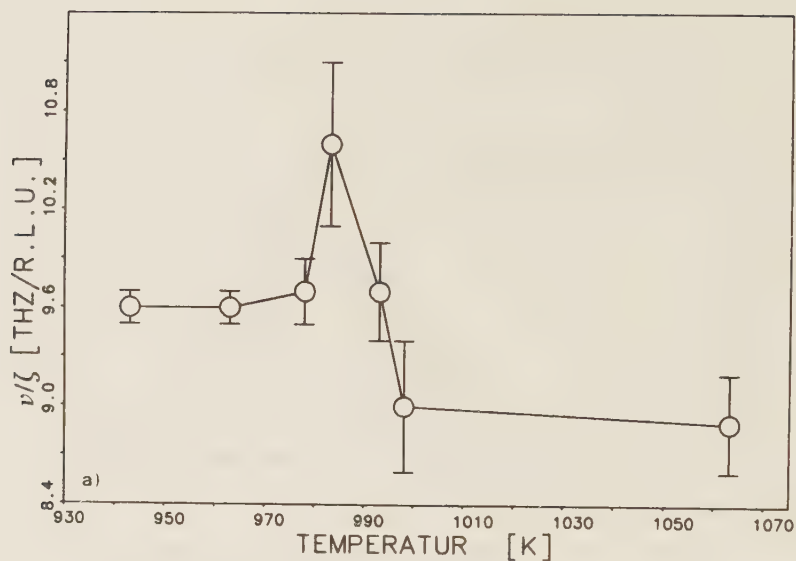


Abb. 5.18: Steigung des TA - Dispersionszweiges am

a) Γ - Punkt (12,0,0) mit $q = [00\xi]$ bzw.

b) Γ - Punkt (204) mit $q = [\xi 00]$

als Funktion der Temperatur. Die Verbindungslinien dienen zur optischen Führung.

$c_{55} = 44(1)$ GPa gefunden. Die vorliegende Messung ergab $c_{55} = 46(2)$ GPa bei ca. 1065 K. Die Messungen am (12,0,0) zeigen eine deutliche Anomalie im Bereich der PU (siehe Abb. 5.18a). Die angegebenen Steigungen ν/ξ (in Einheiten THz/rel. reziproke Gittereinheit) sind proportional zu c_{55} . Sie sind ein Maß für die "Steifigkeit" des Kristalls in der (**a,c**)–Ebene. Für eine Scherung dieser Ebene ist mit fallender Temperatur ab ca. 1000 K eine merklich größere Kraft aufzubringen, bis bei ca. 985 K die Steigung wieder abnimmt und auf einen etwa konstanten Wert zuläuft. Bei dieser Messung mit Wellenvektor **q** parallel [00 ξ] beobachtet man Schwingungen mit Auslenkungen in Richtung **a***, d.h. in Richtung der Stapelfehlernormalen und Domänengrenzen. Die Messungen in der Nähe des Γ –Punktes (204) mit **q** parallel [ξ 00] ergaben keine Anomalie in der Steigung des TA–Dispersionszweiges (s. Abb. 5.18b). Dabei beobachtet man Schwingungen mit Auslenkungen in Richtung **c**, d.h. in den Schichten. Diese Richtung sollte für die Bewegungen der Tetraederketten, wie sie von den vorgeschlagenen Übergangsmodellen postuliert wurden, am sensitivsten sein. Obwohl also die Messungen an beiden Γ –Punkten die elastische Konstante c_{55} gleichermaßen bestimmen sollten, wurde in Abhängigkeit von dem gewählten Phononenwellenvektor eine Anomalie im TA–Dispersionszweig nur in einer Richtung gefunden.

5.4.2.2 Messungen mit rein elastischer Streuung

Ein n –Dreiachsenspektrometer erlaubt neben Messungen inelastischer Streueignisse auch rein elastisch (mit dem Energieübertrag $\Delta E = 0$) gestreute Neutronen zu separieren. Bei der Messung diffuser Streuung ermöglicht diese Geräteeinstellung die Unterscheidung der auf Grund von statischer oder dynamischer Baufehler gestreuten Intensität. In rein elastischen Messungen entlang eines diffusen Stabes wurde deshalb der Ursprung der diffusen Streuung bestimmt. Die Messungen erfolgten an dem diffusen Stab ($h02$) mit $5 < h < 8$ (OE–Indizierung), weil dieser Stab eine relativ starke diffuse Intensität besitzt und die Einstellungen mit geringer Stellzeit ausgeführt werden konnten. Wesentliches Ergebnis ist, daß für die diffuse Streuung praktisch vollständig statische Baufehler verantwortlich sind. In Abb. 5.19 sind Meßkurven entlang des diffusen Stabes als Funktion der Temperatur eingetragen. Wegen der Breite der überlagerten Braggreflexe ist die diffuse Intensität zwischen den einzelnen Braggreflexen hier schwer beobachtbar. Die Werte für die diffuse

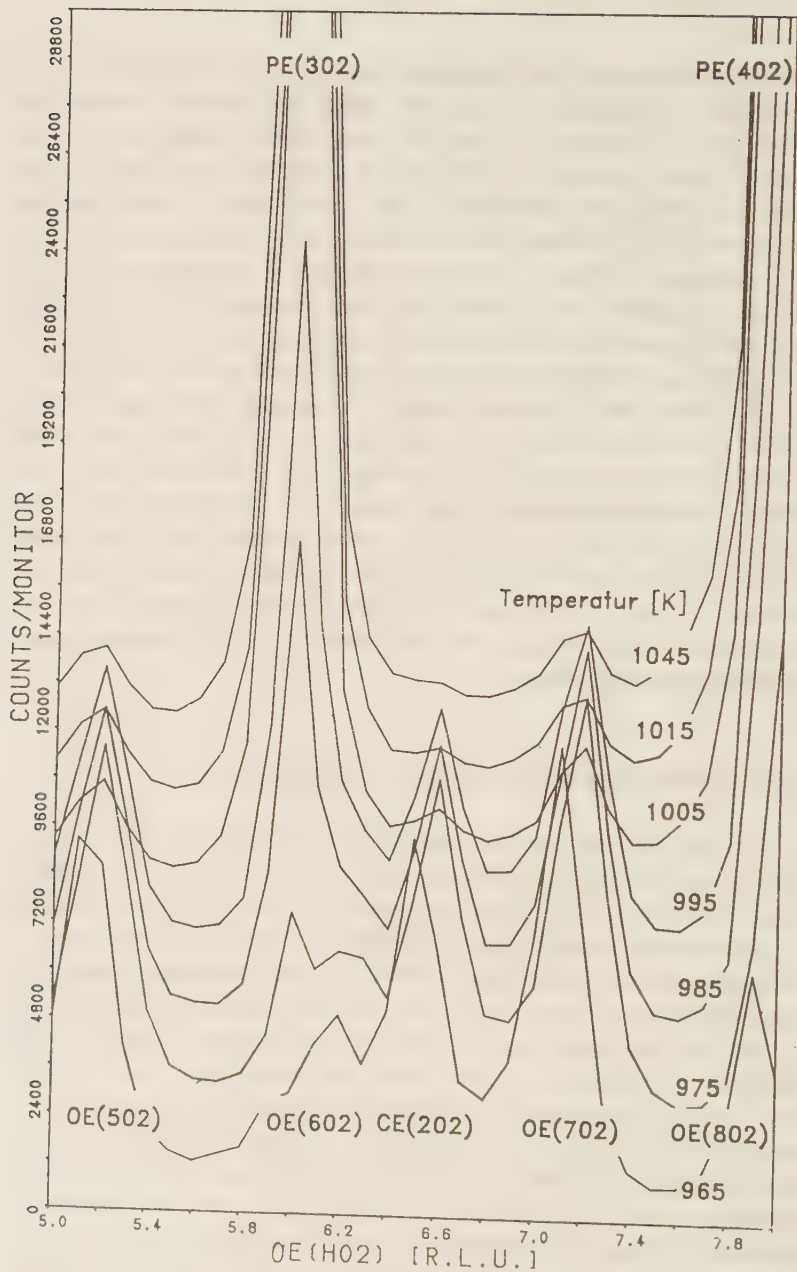


Abb. 5.19: Rein elastische Messungen entlang des Stabes ($h02$) als Funktion der Temperatur.

Intensität wurden aus einer Messung senkrecht zum diffusen Stab gewonnen. Eine genauere Betrachtung der diffusen Intensität innerhalb eines Stabes erfolgt an Hand der Röntgenmessungen.

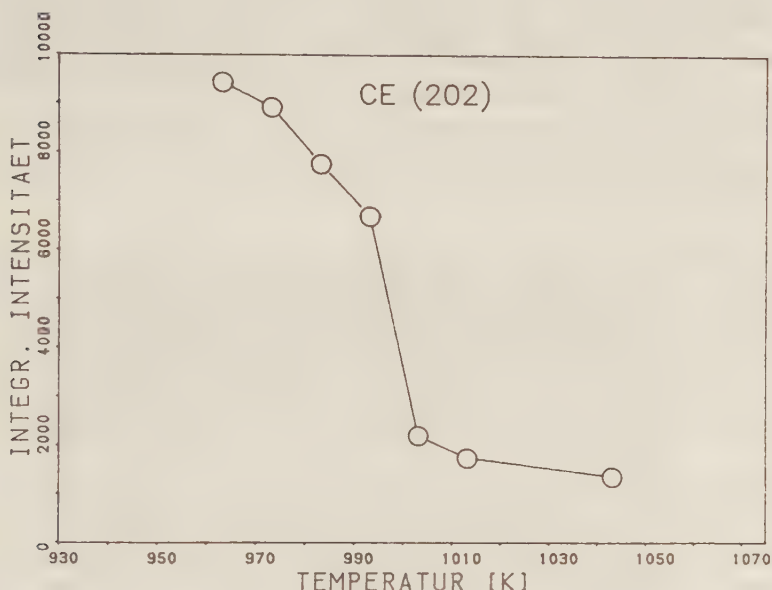


Abb. 5.20: Integrale Intensität des CE Reflexes (202) als Funktion der Temperatur.

Die Messungen entlang des diffusen Stabes wurden weiterhin zur Protokollierung der PU $PE \rightarrow CE + OE$ und zur Festlegung der Umwandlungstemperatur verwendet. Der Anteil der entstehenden CE-Phase wurde an Hand von Messungen senkrecht zum diffusen Stab in Höhe des CE-Reflexes (202) aufgenommen. Der Umwandlungsverlauf ist in Abb. 5.20 eingetragen. Die PU setzt bei ca. 1005 K ein und weist im deutlichen Gegensatz zu den Pulvermessungen ein sehr schmales Umwandlungsintervall in der Temperatur auf.

5.5 Röntgen – Einkristallmessungen

Von den Untersuchungen martensitischer PU ist aus der Literatur bekannt, daß Messungen an Einkristallen andere Ergebnisse als solche an Pulverproben zeigen können. So kann die hohe Oberflächenenergie bei sehr fein gemahlenen Pulvern die Start- und Endtemperaturen der PU erheblich verschieben oder etwa die PU ganz unterdrücken. Dagegen ist an plasmagespraytem, kubisch stabilisiertem Zirkonia beobachtet worden (Schrader und Frey, unveröffentlicht), daß durch die beim Zerkleinern der Probe im Mörser aufgewendete Energie eine Rückumwandlung aus einer tetragonalen Phase in die kubische Phase induziert wird.

Um gesicherte Aussagen über die martensitische PU im vorliegenden Fall treffen zu können, wurden neben den Messungen an Pulverproben auch Untersuchungen mit Röntgenbeugungsmethoden an Enstatit – Einkristallen durchgeführt. Ziel der Messungen war es, die Temperaturabhängigkeit einzelner integraler Intensitäten von Braggreflexen der jeweiligen, beteiligten Phasen sowie das Verhalten der diffusen Streuung im Bereich der PU zu verfolgen.

Für die Messungen wurde die charakteristische Strahlung von $\text{Mo K}\alpha$ wegen ihrer hohen Durchdringungsfähigkeit (Ofenmantel) gewählt. Als Monochromator diente ein fokussierender Monochromator mit Beugung an den Netzebenen (10.1) eines gekrümmten Quarzkristalls. Fokussiert wurde auf den Film. Der Probenkristall war säulenförmig mit vier Flächen und einem Durchmesser von ca. 0.1 mm. Die Längsachse war parallel zur kristallographischen c -Achse und wurde parallel zur Schwenkachse der Kamera mit einem Hochtemperaturkleber auf $\text{SiO}_2 - \text{ZrO}_2$ -Basis (Fa. Kager, Typ 919) aufgeklebt.

Die Messungen der Intensitäten von einzelnen Braggreflexen erfolgte mittels Schwenkaufnahmen. Ein Ausschnitt des diffusen Gitterstabes $[h21]$ wurde nach der Weissenbergmethode aufgenommen. Beide Aufnahmen waren mit derselben Kristallorientierung möglich. Deshalb wurden jeweils pro Temperaturpunkt auf denselben Film nebeneinander die beiden Aufnahmen gemacht. Dadurch ließ sich in den beiden Meßreihen mit unterschiedlichen Aufnahmetechniken die Temperaturreproduzierbarkeit (in Absolutwerten) sehr gut gewährleisten.

Belichtet wurde jeweils 90 Minuten für eine Weißenbergaufnahme und 20 Minuten für eine Schwenkaufnahme. Vor den eigentlichen Meßreihen wurde der Kristall auf ca. 1380 K aufgeheizt und die Umwandlung in die Hochtemperaturphase PE mit Weißenbergaufnahmen bestätigt. Danach wurde der Kristall langsam ($\Delta t = 3h$) bis auf ca. 1065 K abgekühlt, und die Meßreihen wurden in 11 Temperaturschritten bis ca. 945 K ausgeführt. In den Abbildungen 5.21 und 5.22 sind Aufnahmen am Anfang der Meßreihe, während der PU und zum Abschluß der Meßreihe dargestellt.

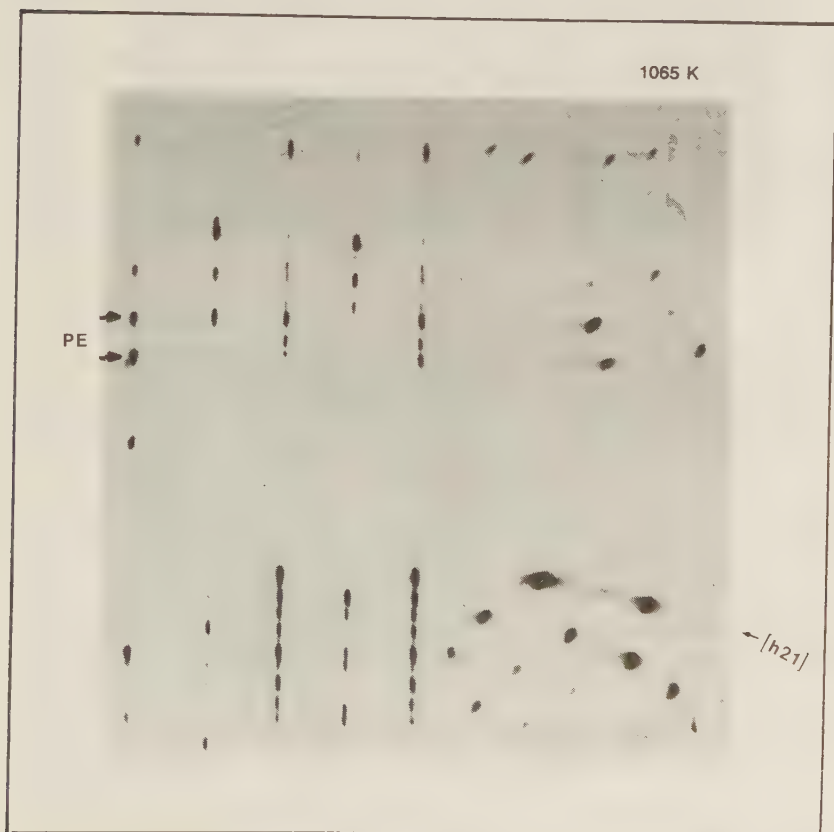


Abb. 5.21: Röntgenfilm mit Schwenk- und Weißenbergaufnahme bei ca. 1065 K. Die ausgewerteten "Intensitäten" sind mit Pfeilen markiert.

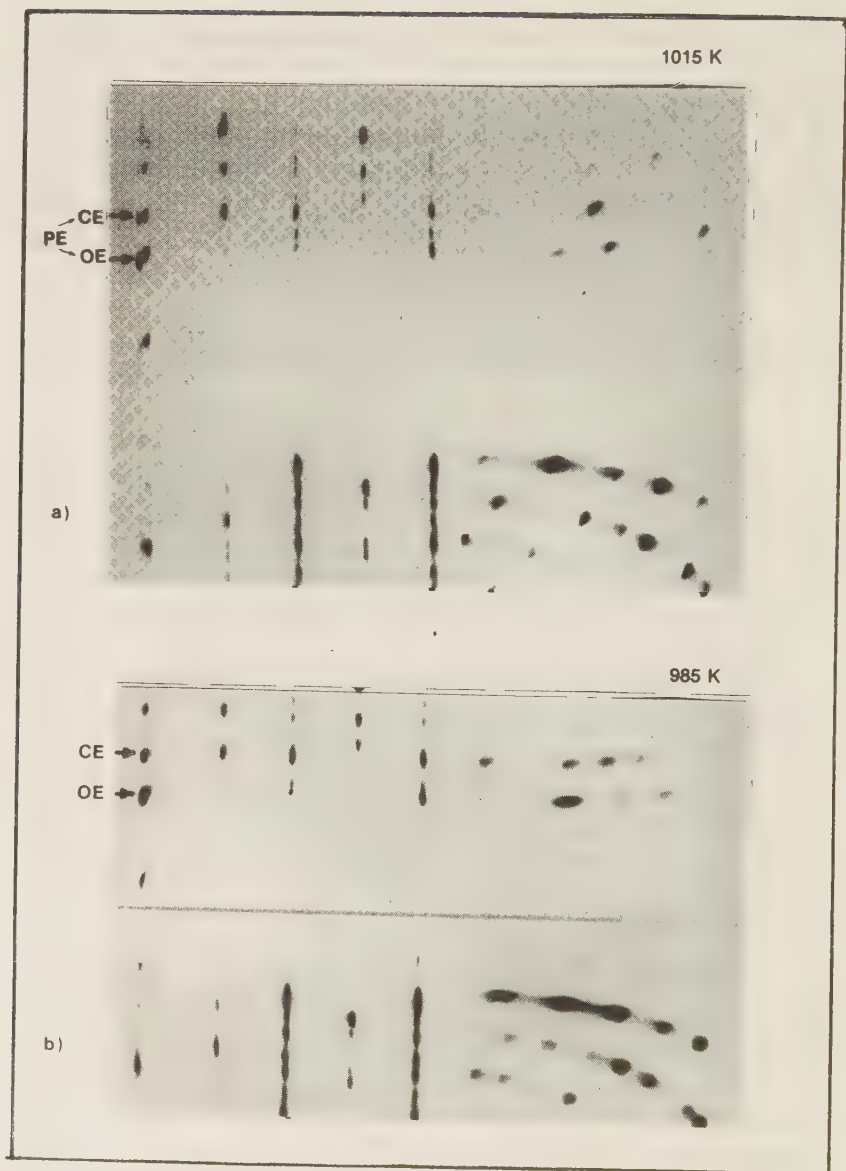


Abb. 5.22: Röntgenfilme mit Schwenk- und Weissenbergaufnahmen bei a) ca. 1015 K im Bereich der PU und bei b) ca. 985 K gegen Abschluß der Umwandlung. Die ausgewerteten "Intensitäten" sind mit Pfeilen markiert.

Vor den beiden letzten Messungen bei ca. 965 K und 945 K trat ein Fehler in der Regelung auf, und der Kristall wurde dadurch für ca. 10 Minuten noch einmal auf ca. 1270 K erhitzt, um dann schnell auf den wieder stabilisierten Regelwert von 965 K zurückzufallen. Die Temperaturabweichung und ihre Dauer sind aus dem Meßprotokoll eines $x-t$ -Schreibers bekannt. Durch diesen Temperaturschock hat der Kristall in seiner Mosaikverteilung deutlichen Schaden genommen, was auch aus den abweichenden Intensitäten der beiden letzten Messungen bei den angeführten Ergebnissen sichtbar wird.

5.5.1 Die Heizkamera

Die Hochtemperaturmessungen wurden mit einer Röntgenheizkamera durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine umgebaute und erweiterte Weißenbergkamera (Fa. Huber), die einen evakuierbaren Aufsatz besitzt, der den eigentlichen "Ofen" enthält. Der zylinderförmige Mantel des Aufsatzes besteht aus Berylliumblech (Wandstärke 0.5 mm), um eine geringstmögliche Absorption der abgelenkten Intensitäten bei gleichzeitiger mechanischer Stabilität zu erreichen. Die Schwächung der gebeugten Intensitäten durch den Berylliumzylinder ist abhängig von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlen und beträgt für $\text{Mo K}\alpha$ -Strahlung ca. 4%. Als Heizelement dient ein längs geschlitzter Hohlzylinder (Durchmesser 3 mm, Wandstärke 0.3 mm) aus Graphit, der als elektrischer Widerstand beheizt wird. Im Heizelement ist eine Bohrung für den Primärstrahl eingebracht, so daß keine Streustrahlung von Graphit entsteht.

Zur Messung wird der gesamte Aufsatz über den Kristall gebracht. Die Temperaturmessung der Probe und die zur Regelung erfolgt über ein Thermoelementpaar, das in geringem Abstand zur Probe (ca. 1 mm) angebracht ist. Zur genauen Temperaturbestimmung ist deshalb die Aufnahme einer Eichkurve aus den Schmelzpunkten der Metalle Blei (601 K), Zink (693 K), Aluminium (934 K) und Gold (1338 K) nötig. Nach Ende der Messungen wurde die vorher vorgenommene Temperatureichung am Schmelzpunkt von Gold überprüft. Die Schmelztemperatur ließ sich in der Eichkurve auf ± 2 K reproduzieren. Eine genaue Beschreibung der Heizkamera findet man bei Adhart et al. (1982).

5.2.2 Integrale Intensitäten und Gitterkonstanten

Beim Durchlaufen der PU von PE nach CE+OE macht die c -Gitterkonstante relativ den größten Sprung. Diese Tatsache erlaubt, mit Schwenkaufnahmen eines Kristalls, dessen Drehachse parallel zu c orientiert ist, die Lagen und damit auch die integralen Intensitäten einzelner Reflexe in c gut aufzulösen und auch die Gitterkonstanten relativ genau zu bestimmen, da auf den Aufnahmen bei der PU zwei gegeneinander versetzte Schichtlinien beobachtet werden. Die Indizierung der Reflexe wurde durch vorhergehende Weißenbergaufnahmen vorgenommen. Bei einem Schwenkbereich von $\pm 20^\circ$ sind aus der Schicht $l=3$ auch in der Projektion nur einzelne Reflexe beobachtbar. Dabei gibt es zwei Typen von Reflexen: a) solche, bei denen man die Umwandlung $PE \Rightarrow CE$ und b) solche, bei denen man die $PU \Rightarrow OE$ verfolgen kann (s. Abb. 5.23 und 5.24).

Ausschnitte aus allen Filmen wurden auf einem sogenannten "flying eye" – Photometer am MPI für Biophysik in Martinsried flächenhaft mit einer Schrittweite von 0.05 mm in x - und y -Richtung digitalisiert. Die Abbildungen zeigen jeweils qualitativ in Form von Höhenlinien direkt die photometrierten optischen Dichten, die ein Maß für die gemessenen Intensitäten darstellen. Da die Umwandlungsfunktion von optischen Dichten in Intensitäten bei den beobachteten Werten der optischen Dichte linear ist, wurde auf eine Transformation in Intensitäten an Hand der Schwärzung von Eichkeilen verzichtet.

Man erkennt in den Abbildungen 5.23 und 5.24 jeweils die Zunahme der "Intensität" der Tieftemperaturphasen OE bzw. CE und die gleichzeitige Abnahme der Hochtemperaturphase PE. Für eine genauere Bestimmung der Temperaturen des Umwandlungsbereichs wurden aus diesen Projektionen der Reflexe jeweils die integralen "Intensitäten" durch Anpassung von Gaußkurven gewonnen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.25 und 5.26 eingetragen. Aus diesen ist zu ersehen, daß das Einsetzen der PU in die beiden Phasen CE und OE annähernd bei der gleichen Temperatur (ca. 1050 K) erfolgt und daß die Umwandlungen im wesentlichen bei ca. 985 K beendet sind. In beiden Abbildungen ist zu erkennen, daß auch nach dieser Temperatur jeweils noch eine Restintensität von PE vorhanden ist, die langsam gegen Null geht und bei tieferen Temperaturen völlig verschwindet. Ein Vergleich mit der Übersicht in den Abbildungen 5.23 und 5.24 zeigt, daß in beiden Fällen jeweils bei den

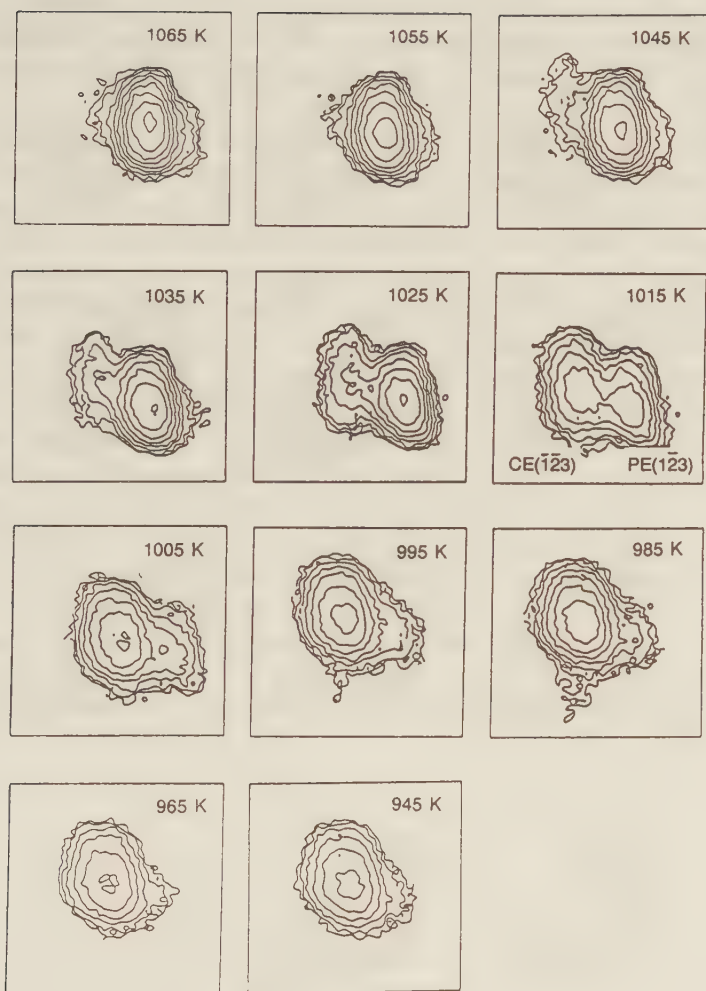


Abb. 5.23: Die PU beobachtet an Hand der optischen Dichten der Reflexe $PE(1\bar{2}3) \Rightarrow CE(\bar{1}23)$ in Form von Höhenlinien. Die Bilder sind Ausschnitte aus den Schwenkaufnahmen. Die **c**-Achse verläuft waagerecht.



Abb. 5.24: Die PU beobachtet an Hand der optischen Dichten der Reflexe $PE(1\bar{1}3) \Rightarrow OE(2\bar{1}3)$ in Form von Höhenlinien. Die Bilder sind Ausschnitte aus den Schwenkaufnahmen. Die c -Achse verläuft waagerecht.

höchsten Temperaturen der Meßreihe schon Keime der Tieftemperaturphasen als geordnete Bereiche relativ großer Ausdehnung vorliegen (vergl. dazu auch die Weißenbergaufnahmen). Wie schon bei der Messung mit rein elastischer Neutronenstreuung erhält man hier im Gegensatz zu den Pulvermessungen ein deutlich schmaleres Umwandlungsintervall in der Temperatur von $\Delta T \approx 65$ K.

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten von PE und CE wurden die Lagen der Reflexe auf den Schichtlinien mit einem Densitometer vermessen. Dieses Gerät erlaubt, die genaue Linienlage (maximale Filmschwärzung bei symmetrischem Reflexprofil) über einen elektronisch dekodierten und auslesbaren Linearschlitten zu ermitteln. Bei wiederholten Messungen der Lage eines Einzelreflexes (Schichtlinienabstand) ließ sich der Meßwert mit einem Fehler von weniger als ± 0.03 mm reproduzieren. Damit war eine Genauigkeit bei der Berechnung der *c*-Gitterkonstante von ± 0.02 Å erreichbar. Dieser Fehler ist geringfügig kleiner als der mittlere Fehler in den Gitterkonstanten bei der Auswertung der beiden Meßreihen am D1B mit den dort erwähnten Schwierigkeiten. Deshalb werden die Gitterkonstanten aus den Schwenkaufnahmen entnommen. Die Werte sind in Abbildung 5.27 eingetragen. Der Verlauf der *c*-Gitterkonstante von PE nimmt in Übereinstimmung mit den D1B-Ergebnissen kontinuierlich mit der Temperatur ab, während die Werte für CE im Bereich der PU eine relativ starke Temperaturabhängigkeit zeigen. Ursache für dieses Verhalten könnte eine Erhöhung im Knickwinkel der Silikatketten sein.

Für den Zugang zum Densitometer danke ich Herrn Prof. Dr. G. Propach.

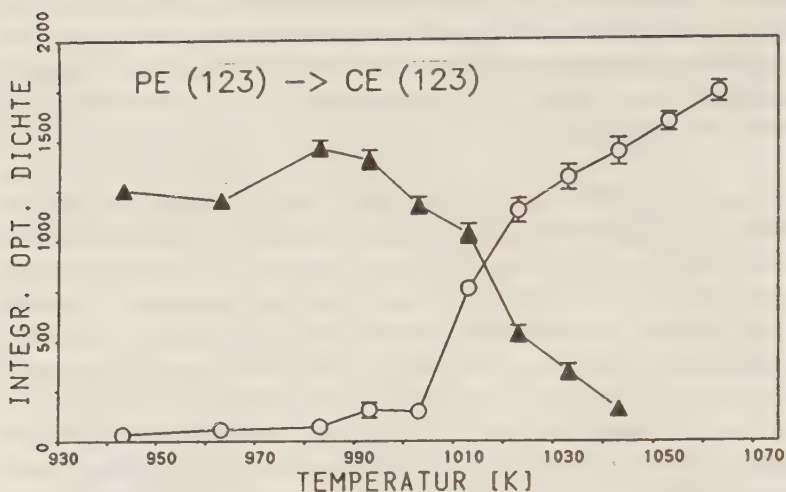


Abb. 5.25: Verlauf der Umwandlung PE $\Rightarrow$ CE an Hand der integralen optischen Dichten der Reflexe PE(123) (Kreise) und CE(123) (Dreiecke) als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Linien dienen als optische Führung.

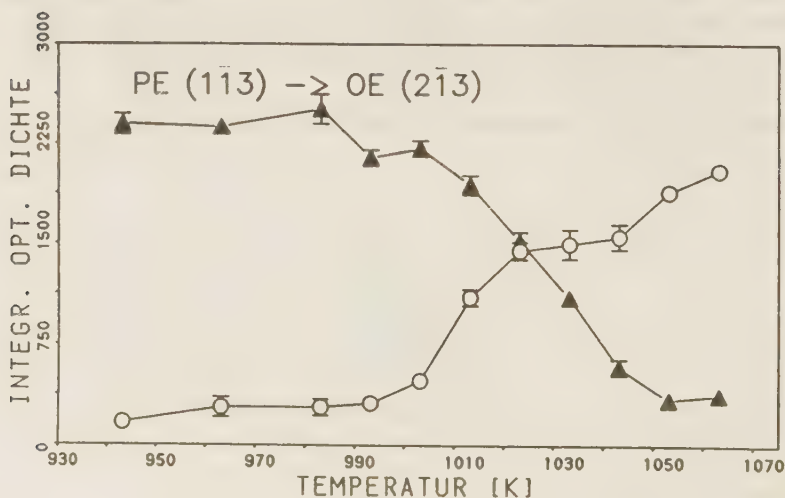


Abb. 5.26: Verlauf der Umwandlung PE $\Rightarrow$ OE an Hand der integralen optischen Dichten der Reflexe PE(113) (Kreise) und OE(213) (Dreiecke) als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Linien dienen als optische Führung.

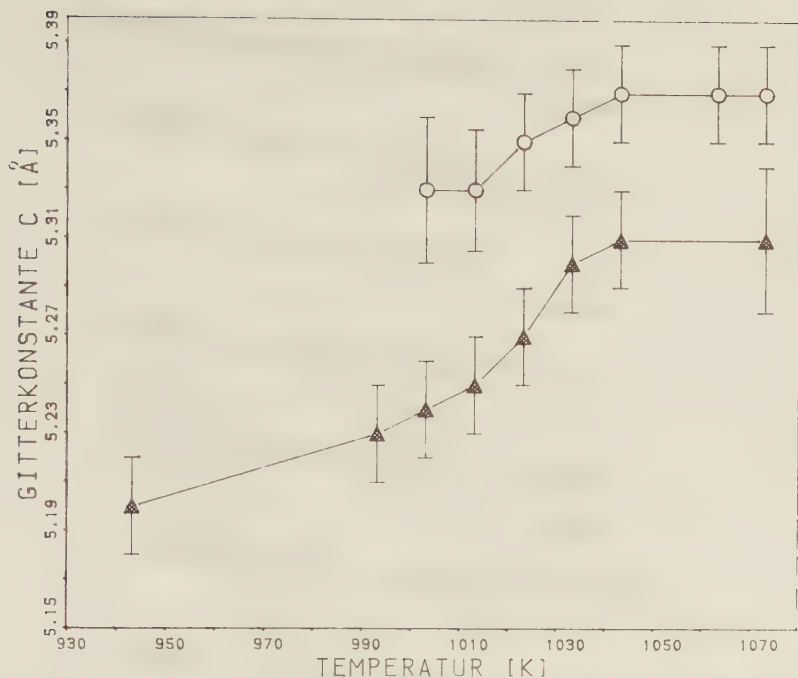


Abb. 5.27: Die c Gitterkonstanten von PE (Kreise) und CE (Dreiecke) als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Linien dienen als optische Führung.

5.5.3 Messungen am Stab [h21]

Die Messungen am Gitterstab [h21] erfolgten mit Weißenbergaufnahmen. Ein Schwenkbereich von $\pm 20^\circ$ ergab einen Ausschnitt des Gitterstabes mit $0 \leq h \leq -4.5$. Die Verwendung der Heizkamera ließ eine "Fokussierung auf die Schicht" $l=1$ mit einem geeigneten Äquiininationswinkel $\mu \neq 0$ nicht zu. Die Aufnahmen wurden deshalb mit senkrechtem Einfall des Primärstrahls zur Achse des Filmzylinders gemacht. Von den Röntgenfilmen wurde dann jeweils die Umgebung des Stabes [h21] photometriert.

Eine Übersicht über die so erhaltenen Werte der ganzen Meßreihe zeigt Abbildung 5.28. Die ermittelten optischen Dichten sind in einer Höhenlinien-

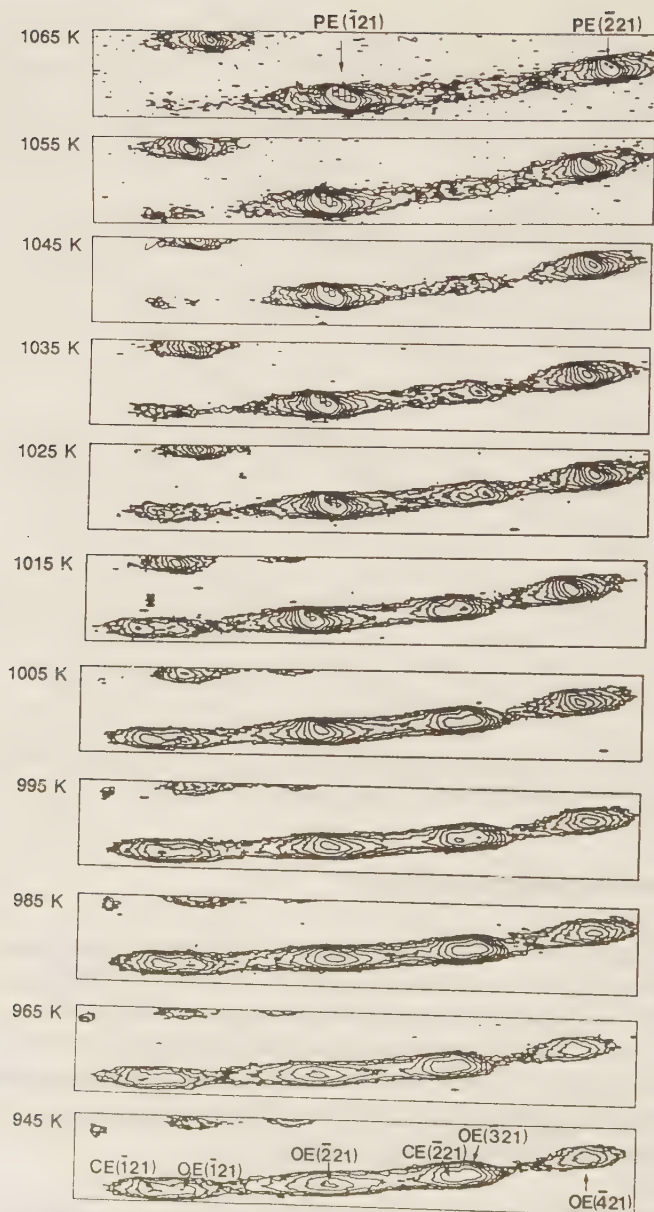


Abb. 5.28: Ausschnitt aus den Weißenbergaufnahmen: Die "Intensität" des Stabes $[h21]$ für $0 \leq h \leq -4.5$ (OE-Indizierung) als Funktion der Temperatur im Bereich der PU.

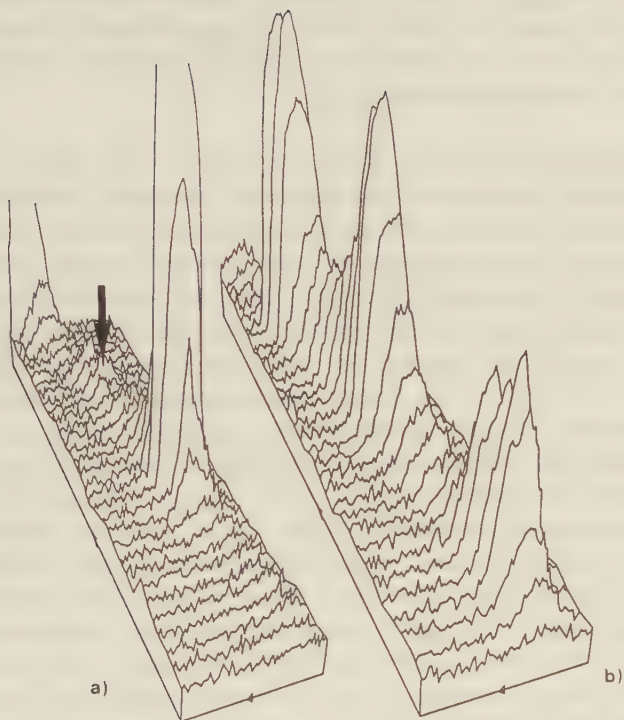


Abb. 5.29: Qualitativer Vergleich der "Intensitäten" der Reflexe und der diffusen Streuung des Ausschnitts des Stabes [h21] bei a) ca. 1065 K und b) ca. 985 K. Aufgetragen ist nach oben die gemessene Filmschwärzung über dem Ort auf dem Film. Der Pfeil im Bild 5.29 a) markiert die Position der leichten Intensitätserhöhung im diffusen Stab, an der bei der Umwandlung die neuen Reflexe entstehen.

darstellung über den Filmkoordinaten aufgetragen. Man erkennt mit abnehmender Temperatur die PU an der Veränderung und dem Neuentstehen von Braggreflexen. Darüber hinaus ist bei der PU eine deutliche Zunahme der diffusen Streuung parallel zu a^* ersichtlich. Aus den Abbildungen 5.29 a und b erhält man einen direkten Vergleich der gestreuten Intensitäten längs des vermessenen Stabes bei den Temperaturen 1065 K und 985 K. Bei der höheren Temperatur vor der Umwandlung ist fast die gesamte Intensität in den Bragg-

reflexen konzentriert. Zwischen den Reflexen ist eine schwache Intensitätserhöhung entlang a^* in Form eines diffusen Stabes erkennbar. Auf dem Stab sind an den Stellen, an denen bei der PU neue Reflexe der Tieftemperaturphasen entstehen, schon leichte Reflexintensitäten ersichtlich, d.h. Keime dieser Phasen sind bereits vorhanden.

Über die Braggreflexe $CE(\bar{1}21)$ und $OE(\bar{1}21)$ wurden in der zweidimensionalen Verteilung der optischen Dichte als Funktion der Temperatur Schnitte senkrecht zur Richtung a^* gelegt. An die einzelnen Schnitte wurden jeweils Gaußkurven mit einem linearen Untergrund im Sinne der kleinsten Quadrate angepaßt und die integralen optischen Dichten ermittelt. Diese sind in den Abbildungen 5.30 a und b dargestellt. Aus den integralen optischen Dichten erhält man ein Maß für die Zunahme der Intensität der Tieftemperaturphasen als Funktion der Temperatur. Die Reflexe der beiden Phasen entstehen also gleichzeitig und nebeneinander bei der PU. Die Meßwerte für die beiden tiefsten Temperaturen fallen wegen des erwähnten Regelfehlers bei der Messung deutlich ab. Wie aus der Übersichtsabbildung 5.28 ersichtlich ist, sind die Braggreflexe in ihrer Intensitätsverteilung asymmetrisch, so daß zu einer genauen Bestimmung von relativen integralen Intensitäten die zweidimensionale Intensitätsverteilung auf dem Film berücksichtigt werden muß. Die Halbwertsbreiten der angepaßten Gaußkurven liefern ein Maß für die Ausdehnung der Domänengrößen der einzelnen Phasen in den Schichten mit der Normalen a als Funktion der Temperatur. Als Ergebnis erhält man: Die Halbwertsbreiten der Reflexe beider Phasen in der erwähnten Richtung senkrecht zu $[h21]$ sind ab ihrer Entstehung im Rahmen ihrer Fehler konstant, d.h. die beiden Tieftemperaturphasen entstehen in großen, geordneten Bereichen. Es ist kein Wachstum von Domänen in den Schichten erkennbar. Die Halbwertsbreite des Reflexes der Phase OE ist etwas geringer als die des entsprechenden Reflexes von CE. Beide Werte liegen zwar innerhalb ihrer Fehlergrenzen, sie sind aber darin über den gesamten Temperaturbereich in etwa konstant verschoben. Die Ausdehnung der Domänen von OE senkrecht zum Stab $[h21]$ muß also größer sein als die von CE.

Nach demselben Verfahren wie bei den Braggreflexen wurden über die diffuse Intensität senkrecht zum Stab $[h21]$ Schnitte in Höhe des Brillouinzone-randes bei $h = -2.5$ (OE-Indizierung) gelegt, Gaußkurven angepaßt und die optische Dichte integriert. Die ermittelten Werte sind in Abbildung 5.31 eingetragen. Wie

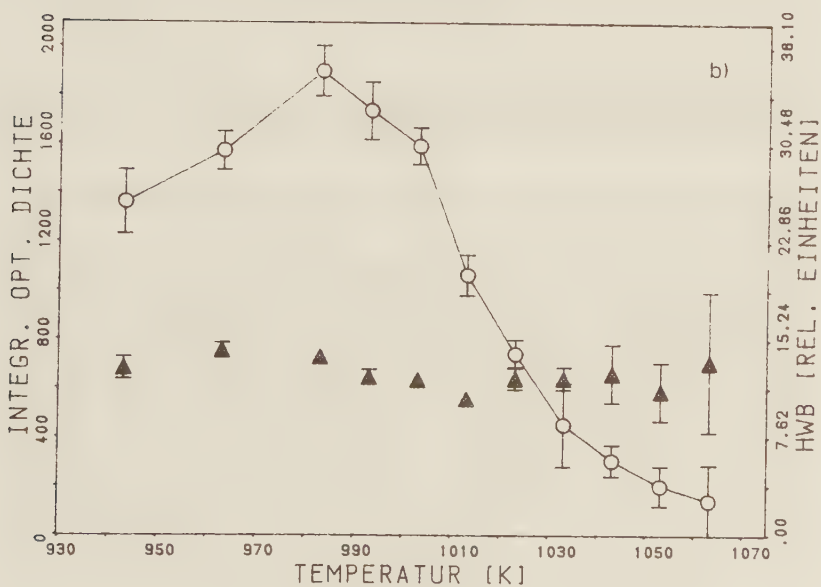
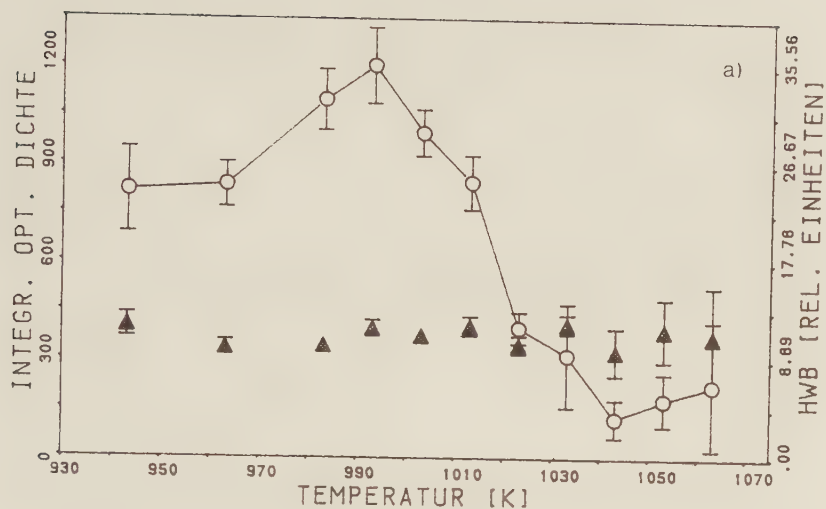


Abb. 5.30: Die integralen optischen Dichten (Kreise) und Halbwertsbreiten (Dreiecke) der Reflexe a) OE(T21) und b) CE(T21) als Funktion der Temperatur aus Schnitten senkrecht zum Stab [h21]. Die durchgezogenen Linien dienen als optische Führung.

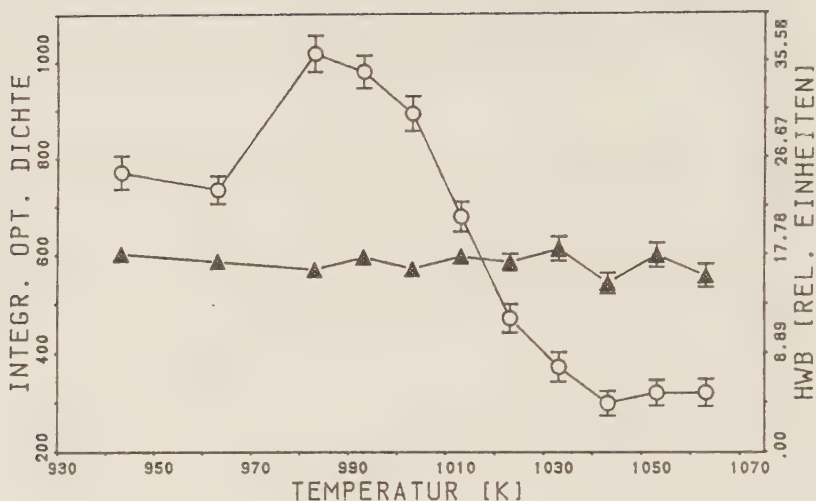


Abb. 5.31: Die integrale optische Dichte (Kreise) des diffusen Stabes [h21] bei $h = -2.5$ (OE-Indizierung) aus Schnitten senkrecht zum Stab gemessen, als Funktion der Temperatur. Die durchgezogenen Linien dienen als optische Führung.

bei den Braggreflexen nimmt die Intensität des diffusen Stabes mit fallender Temperatur zu, und zwar *während* der PU. Die Halbwertsbreite des diffusen Stabes ist im Vergleich zu der der Braggreflexe um ca. 50% größer, d.h. auch abgesehen von nötigen Korrekturen und Auflösungsbetrachtungen sind Domänen mit Stapelfehlern, die zur diffusen Streuung beitragen, in ihrer Ausdehnung innerhalb der Schichten im Mittel deutlich kleiner als Domänen der Matrix. Diese Domänen können z.B. Zwillinglamellen oder Grenzen von eingeschobenen Bereichen von OE in CE oder umgekehrt sein. Der Wert der Halbwertsbreite bleibt im gesamten Temperaturbereich im Rahmen seiner Fehler konstant. Daraus läßt sich trotz des Abfalls der Intensitäten bei den beiden tiefsten gemessenen Temperaturen schließen, daß zumindest lateral zum diffusen Stab keine Änderung in der Korrelationslänge eintritt und somit diese Fehler auch nach Abschluß der PU erhalten bleiben.

Aus der Intensitätsverteilung längs a^* erhält man Informationen über die

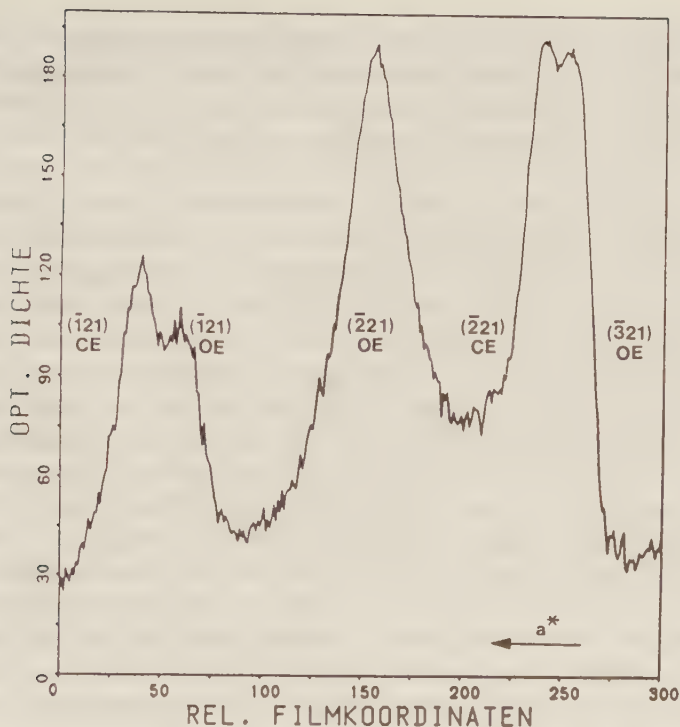


Abb. 5.32: Verlauf der optischen Dichte entlang des diffusen Stabes $[h21]$ bei ca. 985 K.

Stapelfehler in der Schichtabfolge. In Abbildung 5.32 ist der Verlauf der "Intensitätsmaxima" längs des diffusen Stabes bei ca. 985 K eingetragen. Man erkennt rechts und links im Bild die bei der Rückumwandlung entstandenen Braggreflexe der CE- und OE-Phase. Daneben ist der hohe Untergrund des diffusen Stabes mit einem Maximum und seine Variation längs a^* ersichtlich. Die auf neuen Lagen entstandenen Braggreflexe unterscheiden sich in der Profilform von den OE-Reflexen, die auf den Lagen der PE-Reflexe entstanden sind. Scheinbar existieren zwei Arten von OE-Reflexen: OE-Reflexe mit $h = 2n$ besitzen ein lorentzförmiges Profil in Richtung a^* . Sie entstehen auf Lagen, die der a -Periode von ca. $9 \text{ \AA}$ der Hochtemperaturphase entspricht (vergleiche auch den Reflex $\text{OE}(\bar{4}21)$ in Abb. 5.28). Dagegen sind die OE-Reflexe mit $h = 2n+1$ gaußförmig und relativ scharf, aber gegenüber den

PE-Reflexen leicht verbreitert. Diese Reflexe entstehen zwischen den Lagen der vorherigen PE-Reflexe entsprechend der neuen a -Periode von OE mit ca. 18 Å. Die CE-Reflexe entstehen ebenfalls auf neuen Lagen und erscheinen gaußförmig und scharf im Rahmen der Auflösung.

Das lorentzförmige Profil des Reflexes $OE(\bar{2}21)$ könnte durch den Einfluß von Fehlordnung entstehen. Daß dann jedoch nur die geradzahligen OE-Reflexe von Fehlordnung betroffen sind, ist nach gängigen Fehlordnungstheorien unverständlich, da diese Reflexe im wesentlichen die gemittelte Struktur der Hochtemperaturphase bestimmen. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß die lorentzförmige Profilform aus der Überlagerung zweier Profile resultiert, und die eigentlichen OE-Reflexe dabei ebenso scharf sind wie die ungeradzahligen OE-Reflexe. Der scharfe OE-Reflex "sitzt" dann auf der Intensitätsverteilung des diffusen Stabs, die unter anderem durch die Korrelation der Stapelfehler längs der Schichtnormalen bestimmt wird. Eine weitere Erklärung für das lorentzförmige Profil obigen Reflexes bietet folgende Überlegung: Da die CE-Reflexe und die ungeradzahligen OE-Reflexe nicht stärker verbreitert oder diffus erscheinen, kann man folgern, daß beide Phasen in größeren und geordneten Bereichen bei der PU entstanden sind. Aus den Schwenkaufnahmen (vergleiche die Abbildungen 5.23 und 5.24) ist bekannt, daß bei ca. 985 K nur noch ein geringer Anteil von PE übrig geblieben ist, der dann vermutlich aus dünnen Schichten besteht und daher auch breite Reflexe in Richtung a^* zeigt. Dies würde einem Kristallaufbau mit größeren Bereichen von CE und OE mit einer Breite von vielen Schichten parallel zu a (OE) und dazwischen eingebauten Restschichten von PE mit jeweils nur einigen wenigen Zellen Breite in Richtung a entsprechen. Diesem breiten PE-Anteil ist dann zum resultierenden Profil der scharfe OE-Reflex überlagert. Diese Reflexverbreiterung auf Grund eines "eindimensionalen Teilchengrößeneffekts" müßte sich durch ihre Abhängigkeit vom Streuwinkel bestätigen lassen. Dieser Nachweis läßt sich hier jedoch nicht sicher führen, da nur kleine Streuwinkelbereiche auf den Filmen aufgenommen wurden.

Die Halbwertsbreiten in Richtung a^* der neuentstandenen Reflexe $CE(\bar{1}21)$ und $OE(\bar{1}21)$ wurden durch die Anpassung von Gaußkurven im Sinne der kleinsten Quadrate an die Daten aus dem in Abbildung 5.32 gezeigten Längsschnitt ermittelt. Es ergab sich für beide Phasen übereinstimmend ein Wert, der ca. 50 OE-Zellenbreiten in Richtung a entspricht. Dies ist jedoch nur ein grober

Richtwert, da die Auflösungsfunktion der Kamera, die Mosaikverteilung und ihre Veränderung bei der PU, Verzerrungen der Abstände auf dem Film durch die Weißenberggeometrie und weitere Faktoren bei einer exakten Domänengrößenbestimmung berücksichtigt werden müßten. Dazu war jedoch die mit der verwendeten Kamera und Strahlung erreichte Auflösung nicht ausreichend. Die relativen Werte der Halbwertsbreiten können jedoch verglichen werden: So ist die Halbwertsbreite von OE und CE bei ca. 985 K in Richtung a^* um ca. 60 % größer als die entsprechende Halbwertsbreite von $PE(\bar{1}21)$ bei ca. 1065 K (vergleiche auch die Abbildungen 5.29 a und b). Dabei ist sicherlich ein merklicher Anteil der Reflexverbreiterung auf die Zunahme der Mosaikverteilung beim Durchlaufen der PU zurückzuführen. Ein Vergleich der Halbwertsbreiten der OE- und CE-Reflexe senkrecht und parallel zum diffusen Stab ergibt einen um ca. 1/3 größeren Wert für die Breite parallel zu a^* . Die mittlere Ausdehnung der Domänen der neuentstandenen Phasen ist also senkrecht zur Stapelrichtung der Schichten merklich größer als parallel dazu. Es soll noch einmal betont werden, daß die Werte für die Halbwertsbreiten der Reflexe und ihre Umrechnung in Domänengrößen nur rein qualitativ zu verstehen sind, da auf den Röntgenfilmen nur eine durch die Aufnahmegeometrie verzerrte zweidimensionale Intensitätsprojektion vorliegt. Schnitte über diese Daten entsprechen dann Meßkurven über Intensitäten mit einer unterschiedlichen Kopplung der ω - bzw. 2θ -Freiheitsgrade. Im vorliegenden Fall zeigt die Längsachse des diffusen Stabes etwa in ω - "Richtung". Die Messungen senkrecht zum Stab haben dagegen den Charakter einer fast reinen 2θ -Messung. Vom Charakter der Meßkurven (Kopplung von θ und ω) und der entsprechend unterschiedlich eingehenden Auflösungsfunktion ist für die Messung längs des diffusen Stabes eine kleinere Halbwertsbreite der Reflexe als senkrecht dazu zu erwarten. Die beobachtete Verbreiterung längs des Stabes muß also von Kristalleinflüssen wie Domänengrößen herrühren. Bei der Interpretation der Zahlenwerte ist aber wegen der erwähnten nicht berücksichtigten Faktoren und ihres Einfluß auf die echte Halbwertsbreite Vorsicht geboten.

Eine auch nur semiquantitative Abschätzung eines Fehlordnungsgrades etwa in Form eines Quotienten aus der integralen Braggintensität zur integralen diffusen Intensität ist schwierig, weil sich der Anteil der Braggstreuung nicht mehr von der diffusen Intensität separieren läßt. Eine grobe Abschätzung aus den in der Abbildung 5.29 gezeigten Daten nach einer Summation der einzelnen "Intensitäten" über dem Filmuntergrund ergibt $I_{\text{Bragg}}/I_{\text{diffus}} = 10$ bei ca. 1065 K

und $I_{\text{Bragg}}/I_{\text{diffus}} = 3$ bei ca. 985 K, jeweils bezogen auf die integrale "Intensität" der ersten Brillouinzone des Reflexes PE (121).

Bei der PU wurde jeweils nur eine Orientierung der CE-Phase bezüglich des kristallographischen Achsensystems von PE beobachtet. Eine Bildung eines größeren Kristallbereichs von CE in Zwillingsstellung, die a priori gleich wahrscheinlich ist, war nicht feststellbar.

6. Diskussion

6.1 Strukturelle Ergebnisse

Ziel der Pulvermessungen am D1A bei ca. 910 K und 610 K war es, Datensätze für Strukturverfeinerungen unmittelbar über und unterhalb der PU auf der Temperaturskala zu erhalten. Durch die Verfeinerungen der Strukturen wurde sichergestellt, daß man in diesem Temperaturbereich, bei dem noch keine Erfahrungswerte aus der Literatur vorlagen, bei der Verfolgung der Kinetik der PU als Funktion der Temperatur von richtigen Startwerten für die Atomlagen und die thermischen Parameter ausgehen konnte. Wie bereits erwähnt, sind die errechneten strukturellen Parameter und isotropen Temperaturfaktoren bei allen Temperaturen in guter Übereinstimmung mit Literaturwerten, die bei höheren oder tieferen Temperaturen an Einkristalldaten angepaßt wurden. Deshalb soll hier keine weitere Strukturdiskussion durchgeführt werden, sondern es wird hierzu auf die Literatur (Ghose et al. 1986, Murakami et al. 1982, Ohashi 1984) verwiesen.

Bei allen Temperaturen und Phasen ließ sich eine Verfeinerung von anisotropen Temperaturfaktoren nicht sinnvoll durchführen: Es wurden teilweise nicht-positiv definite Matrizen β_{ij} berechnet, deren Eigenwerte negative Schwingungsamplituden ergeben. Deshalb ist auch eine Aussage über bevorzugte starke Schwingungsrichtungen der einzelnen Atome, die mögliche Atomverschiebungsrichtungen bei der PU aufzeigen könnten, nicht möglich. Die Ursache dafür dürfte sein, daß wegen des hohen Grades an Reflexüberlappungen eine genaue Bestimmung des Untergrundes, der vor der eigentlichen Verfeinerung abgezogen werden muß, unsicher wird. Ein Fehler in der Untergrundfestlegung wirkt sich aber deutlich bei den berechneten Temperaturfaktoren aus. So kann schon eine auf Grund der Überlagerung der Reflexe nicht mehr erkennbare leichte Untergrundmodulation in einem relativ kleinen Streuwinkelbereich eine Reflexgruppe in der Intensität über- oder unterbewerten, was zu nichtpositiv definiten, anisotropen Temperaturfaktoren führen kann.

Einen wesentlichen Einfluß auf die Werte und die Güte der angepaßten Atomparameter und Temperaturfaktoren haben die chemische Reinheit, Herkunft und Störungen in der Probe. Murakami et al. (1982) haben bei der Verfei-

nerung der PE-Struktur aus Daten von einem synthetischen, gut geordneten Enstatitkristall regulär geformte SiO_4 -Tetraeder erhalten, während Smyth (1971) aus Daten von einem natürlichen und relativ stark fehlgeordneten Kristall signifikant verzerrte Tetraeder bestimmte. Die in der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte für die Verzerrungen der Tetraeder und Oktaeder in der Struktur liegen innerhalb von 3σ bei den von Murakami et al. (1982) angegebenen Werten. Dies zeigt, daß die Hochtemperaturphase PE mit nur geringem Einfluß von internen Stapelfehlern ausgebildet wurde.

Ein Vergleich der am D1A beobachteten und bei den Anpassungen berechneten Intensitäten und ihrer Differenzen in den Abbildungen 5.1, 5.2 und 5.3 ergibt, daß die Anpassung der OE-Struktur an die Messung der Ausgangssubstanz und die der PE-Struktur an die Messung bei ca. 910 K auch optisch eine gute Übereinstimmung liefert. Die Differenz der bei ca. 610 K nach der Rückumwandlung beobachteten und der dazu berechneten Intensitäten zeigt deutlich höhere Abweichungen, die auch in schlechteren R-Faktoren resultieren. Dies liegt zum einen sicher an den durch die Überlagerung der Reflexe von OE und CE zusätzlichen Schwierigkeiten bei der Auswertung. Zum anderen können systematische Fehler als Folge der $\text{PU} \rightarrow \text{CE} + \text{OE}$ entstehen: Wie die diffuse Streuung zeigt, erhöht sich die Zahl der Stapelfehler während der PU stark und bleibt nach der PU bestehen. Zudem gibt es eine Reihe neuer Grenzflächen zwischen den Phasen CE und OE. Sowohl die Grenzflächen von eingeschobenen Lamellen, d.h. Stapelfehler in Form einer "falsch" orientiert eingebauten Oktaederschicht, als auch die Phasengrenzen sind kohärent. An diesen Grenzflächen treten auf Grund leicht unterschiedlicher Metriken elastische Spannungen hauptsächlich senkrecht zur Flächennormalen auf, so daß in der Nähe der Grenzflächen die Strukturen wohl weder genau OE bzw. CE sind, sondern Strukturen, die der jeweiligen Phase mit Verzerrungen entsprechen. Treten viele solcher Grenzflächen auf, so kann dies einen merklichen Einfluß auf das gemessene Profil haben. Im Profil entstehen bei Reflexen, deren Intensität besonders selektiv auf die Verzerrungen reagiert, Veränderungen, die wegen des hohen Grades an Reflexüberlagerung nur schwer in der Anpassung auswertbar sind. Weitere Abweichungen einzelner Intensitäten können durch größere anisotrope Temperaturbewegungen einzelner Atome entstehen, die sich bei der Anpassung nicht berücksichtigen ließen. Die Intensitäten der Niobreflexe des Streuofens ließen sich bei allen Temperaturen ohne Probleme als jeweils weitere Phase berücksichtigen.

Generell war für die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen aus Pulverdaten keine so hohe Genauigkeit wie bei den Vergleichswerten aus der Literatur zu erwarten, da diese aus der Verfeinerung jeweils nur einer einzigen Phase von Messungen an kleinen, wohlgeordneten, chemisch sauberen und zumeist synthetischen Einkristallen erhalten wurden. Insbesondere erfolgten bisher keine Strukturverfeinerungen der Tieftemperaturphasen, unmittelbar nachdem diese die Rückumwandlung aus der Hochtemperaturphase PE mit dem Einfluß der entstehenden Baufehler durchlaufen haben und als Gemisch zweier Phasen vorliegen. Insofern sind die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen – trotz der bekannten, unveränderten Atomlagen – neu. Die erreichte Genauigkeit der berechneten Parameter zeigt die Leistungsfähigkeit des Rietveldverfahrens.

Die Strukturverfeinerungen aus den Daten der D1B – Messungen wurden durch die im Vergleich zum D1A schlechtere Auflösung des Diffraktometers, wegen des begrenzten Streuwinkelbereichs und der Notwendigkeit, bei der Auswertung einzelne Gebiete mit Untergrundreflexen des Ofens von der Berechnung auszuschließen, erschwert. Die Durchführbarkeit dieser Auswertung ist auf die gute Intensitätsstatistik, die mit diesem Gerät erreicht wird, zurückzuführen. Das wesentliche *strukturelle* Ergebnis dieser Messungen war, daß in beiden aufgenommenen Meßreihen die Struktur von PE jeweils von den höchsten gemessenen Temperaturen bis zur Umwandlung in die beiden Tieftemperaturphasen innerhalb der Fehlergrenzen der berechneten Atomlageparameter stabil bleibt. Es konnten keine Anzeichen eines Vorläufereffektes der PU oder eine Einleitung der PU selbst in Form von Verschiebungen einzelner Atome oder Auslenkungen und/oder Drehungen der einzelnen Baugruppen als Funktion der Temperatur nachgewiesen werden. Ebenso zeigten die isotropen Temperaturfaktoren der Atome der PE – Struktur und die Gitterkonstanten keine Besonderheiten in der Temperaturabhängigkeit. Dieses Resultat läßt zwar keine eindeutige Entscheidung für oder gegen eines der in Kapitel 2 beschriebenen Umwandlungsmodelle zu, unterstreicht aber den martensitischen Charakter des beobachteten Umwandlungsverhaltens: die PE – Struktur wird durch hohe Aktivierungsenergien so lange an der PU gehindert, bis die Energieschwellen durch genügendes Unterkühlen in einem Gebiet überschritten werden können und die Struktur im ganzen Gebiet "gleichzeitig" umwandelt. Eine vergleichbare Stabilität der PE – Strukturparameter wurde von Smyth (1974) indirekt durch die beim Abkühlen bis zur Umwandlung unveränderten Intensitäten

mehrerer Reflexe auf Röntgenaufnahmen von Einkristallen beobachtet.

Die Anteile der einzelnen Phasen als Funktion der Temperatur (vergleiche Abbildung 5.10) wurden aus den Skalenfaktoren der Strukturverfeinerungen berechnet. Dabei bestimmen die insbesondere bei hohen Temperaturen relativ großen Fehler der Skalenfaktoren die der Phasenanteile. Ursache für diese großen Fehler ist wohl die relativ starke Korrelation der Skalenfaktoren mit den Temperaturfaktoren, die besonders bei einem vergleichsweise kleinen Streuwinkelbereich unvermeidlich ist. Die Temperaturabhängigkeit der Fehler könnte von anisotropen und/oder anharmonischen Einflüssen herrühren, die naturgemäß bei hohen Temperaturen groß sind, in der Anpassung der Temperaturfaktoren aber nicht berücksichtigt werden konnten.

6.2 Umwandlungsverhalten

Die resultierenden Phasenanteile aus den beiden Meßreihen am D1B zeigten einen deutlich voneinander abweichenden Verlauf mit der Temperatur (vergleiche Abbildung 5.10): Wesentlicher Unterschied zwischen beiden Meßreihen war der angelegte Temperatur/Zeit-Gradient, d.h. die Wahl der Höhe einer Temperaturstufe zwischen zwei Meßpunkten. Die Phasenanteile aus Meßreihe 2 mit den deutlich höheren Temperaturstufen zeigen ein Einsetzen und den vollständigen Verlauf der Umwandlung $PE \Rightarrow CE + OE$ bei um ca. 300 K höheren Temperaturen, also insgesamt eine Verschiebung des Umwandlungsintervalls in der Temperatur. Bei den Volumenanteilen der beiden Tieftemperaturphasen überwiegt der Anteil von CE vom Anfang bis zum vollständigen Abschluß der PU. Für das unterschiedliche Verhalten kommen mehrere Ursachen in Frage:

Wie schon erwähnt, können die während der Meßreihe 1 in der Probe entstandenen Stapelfehler ein Einsetzen der PU in Meßreihe 2 bei höheren Temperaturen begünstigen.

Aus der Anpassung der einzelnen Intensitäten an die D1B-Daten ist bekannt, daß nach der Meßreihe 1 eine neue Phasenzusammensetzung in der Probe vorliegt, die dann erneut aufgeheizt wird. Da auch in der Hochtemperaturphase Stapelfehler beobachtet werden (Röntgenmessungen), ist wahrscheinlich, daß

in einzelnen Kristallgebieten Stapelfehler als Keime der bei der Meßreihe 1 in diesen Gebieten entstandenen Tieftemperaturphasen nach erneutem Umwandeln in PE übrig bleiben. Beim zweiten Abkühlvorgang könnten diese Keime als "Gedächtnis" der thermischen Vorgeschichte eine PU in die eine oder andere Tieftemperaturphase erleichtern.

Die Höhe einer Temperaturstufe beeinflusst zum einen selbst die zu überwindende Aktivierungsenergie. Zum anderen liegt in der Pulverprobe sicher eine Korngrößenverteilung vor. Je nach Korngröße ist also ein unterschiedlicher Einfluß der Oberflächenenergie zu berücksichtigen. Beide Effekte zusammen könnten bewirken, daß eine bestimmte Temperaturstufe zur Umwandlung eines Korns ausreicht oder nicht. Unterschiedlich hohe Temperaturstufen bei der Messung können somit ein abweichendes Umwandungsverhalten bewirken.

In Meßreihe 2 wird offensichtlich CE auf Kosten von OE vom Einsetzen der PU an bevorzugt gebildet. Dies bedeutet, daß mit zunehmendem Einfluß der Störungen die Ausbildung von OE-Bereichen mit der großen Translationsperiode von ca. 18 Å gegenüber der von Bereichen mit der kleinen CE-Periode von ca. 9 Å ungünstiger wird.

Das beobachtete *Zeitverhalten* der PU ergab aus allen Messungen übereinstimmende Ergebnisse: Sowohl bei den Pulver-, als auch bei den Einkristallmessungen folgte die Umwandlung in die Hochtemperaturphase PE und die Rückumwandlung nach CE und OE angelegten Temperaturgradienten schnell, in jedem Fall schneller als die Zeitauflösung der Messungen von einigen Minuten. Dagegen bestätigten Messungen bei konstanter Temperatur und Beobachtungen bei verschwindendem Temperaturgradienten den *athermischen* Charakter der PU sowohl von PE nach CE und OE, als auch von OE nach PE.

In den einzelnen Messungen wurden voneinander abweichende *Temperaturen für das Umwandlungsintervall* gefunden. Die einzelnen Werte sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Dabei unterscheiden sich zum einen die Temperaturen aus den Pulvermessungen von denen aus den Einkristallmessungen, zum anderen sind die aus den Röntgen-Einkristallmessungen bestimmten Werte für die Temperatur der Umwandlungsintervalle verschieden von denen, die aus den n-Einkristallmessungen erhalten wurden.

Tabelle 6.1: Beobachtete Temperaturen für das Umwandlungsintervall der Phasenumwandlung $PE \rightarrow CE + OE$. Die Fehler sind Schätzwerte.

Messung	am Gerät	$T_{Mst}[K]$	$T_{Mit}[K]$	$\Delta T[K]$	ermittelt aus
n – Pulver(1)	D1B	830 ± 20	430 ± 50	400	Phasenanteilen
n – Pulver(2)	D1B	1100 ± 50	600 ± 20	500	Phasenanteilen
n – Pulver(1,2)	D1B	830 ± 20	400 ± 75	430	Braggintensität
n – Einkristall	UNIDAS	1010 ± 10	970 ± 20	40	Braggintensität
Röntgen – EK	Heizkamera	1050 ± 15	985 ± 20	65	Braggintensität
Röntgen – EK	Heizkamera	1040 ± 15	990 ± 20	50	diffuse Intensität

Die deutliche Verschiebung des Umwandlungsintervalls bei den beiden Meßreihen am D1B und ihr vermuteter Zusammenhang mit den Stapelfehlern und der Änderung der beteiligten Phasenanteile wurde bereits bei den Messungen beschrieben. Zusammen mit den aus der Anpassung einzelner Intensitäten (D1B) bestimmten Werten ergibt sich für die *Pulvermessungen* ein sehr breites Umwandlungsintervall in der Temperatur von ca. 400 K – ca. 500 K und eine noch etwas größere Breite für die Hysterese des gesamten Umwandlungsintervalls (vgl. Abb. 5.8). Entscheidend für die beobachtete Intervallbreite dürften die hohe Oberflächenenergie der Pulverkörner und beim Mörsern der Probe zusätzlich eingebrachte Störungen sein, die Aktivierungsenergien erhöhen können und sich so hemmend auf die PU auswirken: Das gesamte Umwandlungsintervall ist bei den Pulverproben, die wie die Einkristallproben noch keinen Umwandlungszyklus durchlaufen haben, zu tieferen Anfangstemperaturen verschoben. Einen zwar kleineren, aber doch merklichen Einfluß auf die Intervallbreite dürfte das große Volumen der Pulverprobe im ganzen haben, da ab einer bestimmten Probengröße der Einfluß von Temperaturgradienten unvermeidlich ist. Dadurch wandeln unterschiedliche Gebiete über die gesamte Küvette hinweg in der Temperatur leicht versetzt um, und das Umwandlungsintervall wird etwas verbreitert.

Abgesehen von der zweiten Meßreihe am D1B hatten die Pulver- und Einkristallproben die gleiche (thermische) Vorgeschichte. Die Einkristallmessungen

zeigten insgesamt höhere Umwandlungstemperaturen als die Pulvermessungen. Dies kann nur durch das Mörsern der Probe (siehe oben) erklärt werden. Zudem ergaben die Einkristallmessungen signifikant kleinere Umwandlungsintervalle zwischen ca. 40 K und ca. 50 K. Dabei liegen die bei den Neutronenmessungen ermittelten Temperaturen etwas tiefer. Ursache dafür dürfte zunächst das sehr unterschiedliche Probenvolumen, hauptsächlich aber die Kristallgüte sein: Die Röntgenkristalle sind nach möglichst – soweit optisch erkennbar – hoher Qualität ausgesucht, während der große Neutronenkristall viele Fehler wie z.B. Korngrenzen etc. enthält. Diese inneren Grenzflächen wirken offensichtlich hemmend für die PU.

6.3 Temperaturabhängigkeit des elastischen Moduls c_{55}

Eine Temperaturabhängigkeit des elastischen Moduls ist nur über den Einfluß von anharmonischen Effekten erklärbar, da nach der Theorie der Gitterdynamik in der harmonischen Näherung die Kraftkonstanten und damit die elastischen Konstanten unabhängig von Temperatur und Druck sind. Die Messungen ergaben zwar für PE weit über der Umwandlungstemperatur eine gute Übereinstimmung mit einem Vergleichswert für diese Struktur aus der Literatur, zeigten aber dann im Verlauf der PU ein deutlich unterschiedliches Verhalten als Funktion der Temperatur: Messungen am Γ -Punkt (204) ergaben keine Anomalie in der Steigung des TA-Dispersionszweiges, während die Steigung der Dispersion am Γ -Punkt (12,0,0) eine markante Abhängigkeit von der Temperatur zeigte. Beide Messungen sollten jedoch pro Temperaturpunkt denselben Wert für c_{55} bestimmen.

Die aus den Meßwerten ermittelte "Spitze" in der Steigung des TA-Dispersionszweiges am Γ -Punkt (12,0,0) scheint wesentlich durch einen "Meßwert" definiert zu sein. Dieser Wert für die Steigung ist jedoch signifikant, da sein Betrag aus der Anpassung von vier Gaußkurven an vier unabhängige Meßkurven mit jeweils über 20 Einzelmeßwerten bestimmt wurde. Ein Vergleich mit dem Verlauf der vermessenen Braggintensitäten ergibt, daß in der Einordnung der Temperaturabfolge die gemessene Zunahme der Steigung unmittelbar *nach* dem Einsetzen der PU beginnt und während des Verlaufs der Umwandlung ihr Maximum erreicht (vgl. die Temperaturen in den Abbildungen 5.18a und 5.20). Der gemessene Verlauf der Steigung ist also kein Vorläufereffekt, sondern muß

als sekundärer Effekt beim Durchlaufen der PU verstanden werden. Eine Zunahme der Steigung des TA – Dispersionszweiges bedeutet physikalisch ein "Erhärten" des Materials: Für eine Scherung muß eine höhere Energie aufgewendet werden. Eine mögliche Erklärung des gemessenen Effekts und seiner Richtungsabhängigkeit kann über die bei der PU unvermeidlich auftretenden Stapelfehler erfolgen: Bei der Messung am Γ – Punkt (12,0,0) mit Wellenvektor $\mathbf{q}=[00\xi]$ beobachtet man Schwingungen mit Auslenkungen in Richtung $\mathbf{a}^*$, d.h. parallel zur Normalen der Stapelfehler. Diese Messung müßte also sensitiv auf das Vorhandensein von dünnen PE – Schichten bei der PU durch die verstärkte Bildung von Stapelfehlern und Grenzflächen sein. Zu Beginn der PU können einzelne Stapelfehler mit ihren Spannungsfeldern als Keime der Tieftemperaturphasen wirken. Mit dem Umwandeln einzelner Kristallgebiete verstärken sich die Spannungen, und die Substanz erscheint "härter", bis bei der eigentlichen PU – dem martensitischen "Umkappen" großer Bereiche im Kristall – sich die Spannungen wieder abbauen, und die Steigung des TA – Dispersionszweiges wieder abnimmt. Das beobachtete Verhalten der Steigung des Dispersionszweiges sollte typisch für diese Art von Phasenumwandlungen sein.

Bei den Messungen am Γ – Punkt (204) mit dem Wellenvektor $\mathbf{q}=[\xi 00]$ beobachtet man Schwingungen mit Auslenkungen in Richtung $\mathbf{c}^*$, d.h. in den Schichten. Diese Richtung ist durch die Stapelfehler unbeeinflußt. Gemessen wurde dabei eine gleichmäßige Zunahme der Steigung ohne feststellbare Anomalie.

Frey et al. (1979) haben einen Umwandlungsmechanismus für die martensitische Umwandlung in Kobalt über Stapelfehler nach Seeger (1953, 1956) angegeben. Danach werden bewegliche, unvollständige Versetzungen durch Schermoden im Kristall mit Polarisationsvektoren parallel zum Burgersvektor der Versetzungen gekoppelt. Die Umwandlung erfolgt dann durch ein Versetzungsgleiten obiger unvollständiger Versetzungen in Verbindung mit zwei weiteren Versetzungen. Die Beweglichkeit der Versetzungen wird dabei durch die Erniedrigung einer elastischen Konstanten bei der PU als Funktion der Temperatur ermöglicht. Coe und Kirby (1975) haben bei einer TEM – Untersuchung der Umwandlung OE $\rightarrow$ CE unter Druck unvollständige Versetzungen mit dem Burgersvektor $\mathbf{b}=0.83[001]$ beobachtet und ein Modell für die PU über ein Abgleiten dieser Versetzungen auf (100) – Ebenen vorgeschlagen. Obiger Burgersvektor liegt parallel zur Polarisationsrichtung der Schermoden bei der

Messung am Γ -Punkt (204). Sowohl die Vorstellung über den atomistischen Vorgang bei der PU, d.h. die "Umorientierung" einer Oktaederschicht durch das Abgleiten einer Sauerstoffebene, als auch der Abbau von elastischen Spannungen ist mit einem möglichen Versetzungsgleiten vereinbar. Da die c -Gitterkonstante relativ die größte Betragsänderung zeigt, sollten auch die elastischen Spannungen in dieser Richtung am größten sein. Dies stimmt mit der Richtung in obigem Gleitsystem überein. Ein *Triggermechanismus* für die temperaturinduzierte Umwandlung $PE \Rightarrow CE$ durch ein Weichwerden des entsprechenden elastischen Moduls c_{55} und ein dadurch bedingtes Einsetzen des Versetzungsgleitens analog zur Umwandlung in Kobalt läßt sich jedoch wegen der ermittelten Temperaturunempfindlichkeit der Steigung des TA-Dispersionszweiges bei der Messung am Γ -Punkt (204) ausschließen.

Bei den Röntgeneinkristallmessungen entlang des Stabes $[h21]$ wurde eine Verbreiterung der Halbwertsbreite der Reflexe von OE und CE in Richtung a^* beobachtet. Die Halbwertsbreite wird wohl hauptsächlich durch Domänengrößen bestimmt. Die als Funktion der Temperatur beobachteten Halbwertsbreiten von Braggreflexen der *beiden* Phasen OE und CE senkrecht zum diffusen Stab (vergleiche Abbildung 5.30) waren bei der PU von Anfang an scharf im Rahmen der Auflösung. Dies bedeutet, daß beide Phasen wohlgeordnet in größeren Bereichen entstehen. Ein solches Verhalten wäre mit dem Vorgang einer Scherung bei der PU vereinbar. Mit einer Scherung könnte auch erklärt werden, daß bei der PU immer nur ein Zwilling von CE beobachtet wurde. Dabei könnte die Umwandlung der ersten Bereiche eine Richtung für das restliche Volumen des Kristalls festlegen. Eine Scherung durch ein Abgleiten von Schichten (100) in Richtung $[001]$ ist aber mit dem beobachteten Verhalten des elastischen Moduls c_{55} nicht erklärbar. Dazu wäre ein "Erweichen" des Materials bzw. eine Abnahme der Steigung des TA-Dispersionszweiges bei der PU nötig gewesen.

6.4 Umwandlungspfad

Als Folge der PU in Enstatit entsteht aus einer Hochtemperaturphase ein Gemisch aus zwei Tieftemperaturphasen, dessen Zusammensetzung wesentlich

durch die Abkühlrate bestimmt wird. Aus den Messungen wurde kein Hinweis auf die Existenz einer möglichen weiteren (Zwischen-)Phase erhalten. Die von Murakami et al. (1982) beobachtete "gestreckte" OE-Phase beim Aufheizen zur Umwandlung OE $\Rightarrow$ PE wurde nicht experimentell überprüft. Im folgenden wird kurz die Frage der Entstehung von OE und CE als unabhängige Phasen oder die Möglichkeit einer Wechselwirkung bei der Entstehung diskutiert, d.h. bei der Umwandlung könnte OE über folgenden "Umwandlungspfad" entstehen: PE $\Rightarrow$ nur verzwillingtes CE $\Rightarrow$ Ausbildung von OE-Zellen aus zwei verzwillingten CE-Zellen.

Eine solche Bildung von Domänen aus OE-Bereichen mit eingeschobenen CE-Lamellen ist wahrscheinlich energetisch günstig. Daneben können Bereiche mit mehreren Zellenbreiten von CE-Lamellen einer Orientierung als CE-Domänen auftreten. Diese Vermutung entspricht der Vorstellung von Buseck et al. (1980) bei TEM-Untersuchungen, wonach OE Kristalle mit eingeschobenen CE-Lamellen mit nur geradzahlgiger Anzahl von Elementarzellen in Richtung a^* nicht durch Umwandlung aus CE entstanden sind. Enthalten dagegen OE-Bereiche in einer Umgebung aus CE selbst CE-Lamellen mit einer Dicke, die sowohl geraden als auch ungeraden Anzahlen von CE-Elementarzellen entsprechen, so sollen diese aus CE gebildet worden sein.

Aus den vorliegenden Messungen (mit den verwendeten Temperaturgradienten) läßt sich dagegen schließen, daß OE und CE wesentlich voneinander unabhängig als eigene Phasen und bei denselben Temperaturen entstehen. Falls bei der PU zunächst verzwillingtes CE entstehen würde, sollten mit hoher Wahrscheinlichkeit auch Gebiete der beiden Zwillinge jeweils für sich gebildet werden. Im Streubild der Einkristallmessungen müßte dies sichtbar werden. In Übereinstimmung mit der Neutronen-Einkristallmessung wurden aber auch bei der Röntgenmessung nur die Intensitäten von *einem* CE-Zwilling gefunden. In beiden Messungen wurde die gleiche Orientierungsbeziehung von CE zur Mutterphase beobachtet. Die Bildung von Domänen mit der zweiten Zwillingsorientierung ist aber a priori gleich wahrscheinlich. Sie wird durch die Meßergebnisse nicht völlig ausgeschlossen, nur die Häufigkeit der gebildeten Zwillinglamellen muß sehr gering sein.

Die unabhängige Entstehung der beiden Tieftemperaturphasen wird durch die aus den D1B-Messungen (Meßreihe 1) ermittelten Phasenanteile als Funktion

der Temperatur unterstützt: Danach entstehen OE und CE gemeinsam, wobei sich hier über eine mögliche Wechselwirkung noch keine Aussage treffen läßt. Ab ca. 600 K und bei tieferen Temperaturen dagegen erscheint der OE – Anteil jedoch konstant, und der Rest von PE scheint direkt in CE umzuwandeln. Bei einer Entstehung von OE aus mit annähernd gleichverteilter Häufigkeit auftretenden CE – Zwillingslamellen müßte sich ab ca. 600 K die Verteilungsfunktion für das Entstehen der beiden Zwillingslamellen drastisch ändern. Dies erscheint jedoch unwahrscheinlich.

6.5 Stapelfehlordnung

Auf Röntgenaufnahmen wurden bei Temperaturen über und unterhalb der untersuchten PU jeweils nur eine Art von diffus gestreuter Intensität beobachtet: Dies sind die diffusen Stäbe zwischen den Braggreflexen in Richtung a^* . Die diffuse Streuung resultiert aus der Verletzung der Lauebedingung für die Richtung **a**. Im Realkristall bedeutet dies, daß die Translationssymmetrie in Richtung **a** (OE) gestört ist, in den Richtungen **b** und **c** aber nicht gestört ist. Dies entspricht einem Aufbau des Kristalls in Form eines Stapels aus einzelnen Schichten, die in Richtung **a** angeordnet sind. Aus dem Röntgen – Streubild alleine läßt sich dabei nicht unterscheiden, ob die "im Stapel" eingebrachten Fehler dynamischer Art (z.B. Schwingungen starrer Ebenen gegeneinander) oder statischer Art (Schichten aus eingebrachten Baufehlern) sind. Diese Unterscheidung ermöglichten die Messungen mit rein elastischer Neutronenstreuung: Die Intensität der diffusen Stäbe resultiert aus statischen Baufehlern.

Über die Art der Fehler ist zunächst keine Aussage treffbar: Es kommen alle planaren Fehler mit Normalen zu a^* in Frage. Dies könnten z.B. eingeschobenen Halbebenen mit begrenzenden Stufenversetzungen, Antiphasengrenzungen, Zwillingslamellen oder Phasengrenzen zwischen zwei unterschiedlichen Enstatitstrukturen sein. Der Aufbau der einzelnen Strukturen des Enstatits aus unterschiedlichen Abfolgen von Schichten mit verschiedenen orientierten Oktaedern zwischen Tetraederschichten macht den Einbau von "falsch" orientierten Oktaederschichten als Stapelfehler wahrscheinlich. Stapelfehler dieser Art wurden häufig bei TEM – Untersuchungen beobachtet (Ried, 1982). Beim Durchlaufen einer PU werden Oktaederschichten "umorientiert" und die Bildung neuer Stapelfehler erfolgt mit erhöhter Konzentration, so daß die Inten-

sität der diffusen Stäbe wohl hauptsächlich von Stapelfehlern als strukturell fehlgeordneten, eingeschobenen Schichten der unterschiedlichen Enstatitphasen herrührt. Werden bei der PU breite Bereiche in Richtung **a** (OE) gebildet, so bleibt der Stapelfehlercharakter nur an den Grenzschichten erhalten.

Im Verlauf der PU ändert sich die Qualität, nicht aber die Struktur der Stapelfehler: Oberhalb der PU liegen in einer Matrix aus PE Fehler in Form von eingeschobenen CE- oder OE-Bereichen unterschiedlicher Breite längs **a*** vor. Beim Abkühlen wird die PE-Phasengrenze erreicht, ein Einbau von CE- oder OE-Lamellen wird energetisch günstig und erfolgt verstärkt. Während der PU mit der Koexistenz der drei unterschiedlichen Phasen des Enstatits übernimmt die vormalige Matrix aus PE die Rolle der Stapelfehler in der neuen Matrix der Tieftemperaturphasen mit den zusätzlichen Grenzflächen zwischen den beiden Phasen CE und OE.

Bei den n-Pulvermessungen am D1B konnte aus dem Verlauf des Untergrunds geschlossen werden, daß man direkt die Intensität der diffusen Stäbe beobachten kann. Dabei wurde eine generelle Zunahme der Stapelfehler von Meßreihe 1 zu Meßreihe 2 festgestellt. Dies ist eine normale Folge der Temperaturbehandlung und Umwandlung bei den zwei Meßreihen. Innerhalb der einzelnen Meßreihen wurde jeweils eine stufenförmige Erhöhung der diffusen Intensität beobachtet, die sich mit der verstärkten Bildung von Stapelfehlern als Folge der PU erklären läßt.

Die Neutronen- und Röntgen-Einkristallmessungen ergaben eine analoge Zunahme der Intensität der diffusen Stäbe während der PU. In beiden Fällen blieben die Stapelfehler, wie im Pulver, nach der PU erhalten. Aus den Röntgenaufnahmen wurde die Halbwertsbreite des diffusen Stabes als Funktion der Temperatur bestimmt: Sie ist im Vergleich zu den Braggreflexen etwas verbreitert und bleibt bei der PU konstant, d.h. es liegt kein laterales Wachstum der von den Stapelfehlern beeinflussten Domänen vor.

Die Bildung von "Martensit-Keimen" an den Stapelfehlern wäre eine mögliche Vorstellung für einen "Triggermechanismus" der betrachteten PU. Solche Keime wurden auf Röntgenaufnahmen beobachtet. Da aber keine Zunahme der Stapelfehlerdichte vor der eigentlichen PU beobachtet werden konnte, kommt dieser Vorgang als "Auslöser" der Umwandlung wohl nicht in Frage. Die

Stapelfehler spielen aber eine wichtige Rolle *bei* der Umwandlung, da der Verlauf der PU offenbar stark von der Stapelfehlerdichte beeinflusst wird. Der indirekte Einfluß der erhöhten Stapelfehlerbildung und der begleitenden elastischen Spannungen *während* der Umwandlung auf das elastische Modul c_{55} , das veränderte Umwandlungsverhalten und die verschobenen Umwandlungstemperaturen bei der D1B-Meßreihe 2, sowie auf die Halbwertsbreiten der Reflexe auf den Röntgenaufnahmen wurden bereits diskutiert.

Für eine quantitative Analyse der Intensität der diffusen Stäbe im Rahmen einer Fehlordnungstheorie wäre eine Messung mit einer höheren Auflösung erforderlich gewesen. Eine solche Analyse würde wichtige Einzelheiten der resultierenden Stapelanordnung ergeben. Die entscheidende Auskunft im vorliegenden Fall über den Ausschluß der Stapelfehler für einen möglichen "Triggermechanismus" der PU ließ sich jedoch aus den Daten gewinnen.

6.6 Der martensitische Charakter der Umwandlung PE/CE

Im Sinne der thermodynamischen Klassifizierung der Phasenübergänge nach Ehrenfest (1933) ließ sich die untersuchte Umwandlung PE nach CE (und OE) auf Grund des beobachteten Volumensprungs eindeutig als eine Umwandlung 1. Ordnung bestimmen. Als weiteres typisches Kennzeichen für eine PU 1. Ordnung wurde eine (große) *Hysterese* bei den Messungen am D1B gefunden. Aus dem Unterschied der Strukturen PE und CE ist zu ersehen, daß die Umwandlung *rekonstruktiv* verläuft: Bei der Änderung der Stapelsequenzen in der Orientierung der Oktaederschichten werden Mg-O Bindungen gebrochen und neue Mg-O Bindungen aufgebaut.

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchte PU zeigt eine ganze Reihe von *Charakteristika martensitischer Umwandlungen*. Eines der beobachteten Kennzeichen für eine typisch martensitische PU ist der *athermische* Verlauf: Die Umwandlung ist zeitunabhängig; Die Röntgen-Einkristallmessungen und die n-Pulvermessungen am D1B bestätigten, daß die Umwandlung nur von der Temperatur kontrolliert wird und daß dabei die Menge des umgewandelten Volumens von der eingebrachten Temperaturdifferenz abhängt. Neben der Umwandlungsrate ist auch die Zusammensetzung der einzelnen Phasenanteile der beiden Tieftemperaturphasen nach dem Abschluß der PU vom Grad des

Unterkühlens abhängig: Die D1B-Meßreihen zeigten, daß die PU bezüglich der erhaltenen Volumenanteile *irreversibel* verläuft.

Die hohe strukturelle Ähnlichkeit der einzelnen Phasen des Enstatits läßt höchstens kleine Differenzen in den freien Energien zwischen den einzelnen Strukturen zu. Sowohl die Einkristallmessungen als auch die Messungen am Pulver – hier durch den Einfluß der Oberflächenenergie wesentlich verstärkt – ergeben ein breites Umwandlungsintervall in der Temperatur über minimal ca. 40 K. Die Umwandlung benötigt starkes Unterkühlen, also hohe treibende Kräfte, d.h. *hohe Aktivierungsenergien* sind als Barrieren zu überwinden.

Alle beteiligten Phasen zeigten bei der PU eine *feste Orientierungsbeziehung* bezüglich ihrer kristallographischen Achsen zueinander. Für die CE-Phase wurde in zwei unabhängigen Messungen jeweils nur die Bildung eines Zwillingstyps gefunden. Die Umwandlung ist bezüglich der Grenzflächen *kohärent*. Die mit den Grenzflächen verbundenen elastischen Spannungen wachsen wohl zunächst proportional zur Anzahl! der eingebrachten Stapelfehler. Mit dem Ablauf der PU können elastische Spannungen durch weiteres Umwandeln ("Umklappen") einzelner Gebiete und/oder Versetzungsgleiten bis zum vollständigen Abschluß der Umwandlung zum Teil abgebaut werden, die Stapelfehler dagegen bleiben im wesentlichen erhalten.

Die Kinetik der PU ist bezüglich des beobachteten, *schnellen zeitlichen Verlaufs* vergleichbar mit der von Smyth (1974) beschriebenen Zeitabhängigkeit, obwohl zum Nachweis für ein "spontanes" Umwandeln keine genügend zeit aufgelöste Messung vorliegt. Daß die Umwandlungsrate zumindest der thermischen Trägheit des Ofens folgen konnte, wurde jedoch beobachtet. Die PU kann somit auf Grund der Umwandlungsgeschwindigkeit als diffusionsfrei angesehen werden.

Das athermische Verhalten bewirkt zusammen mit dem breiten Umwandlungsintervall in der Temperatur (und der Diffusionsfreiheit) einen ausgeprägten *heterogenen* Verlauf der PU. Die Koexistenz von Mutter- und Tochterphasen im Umwandlungsbereich wurde bei allen Messungen festgestellt. Sie bewirkt einen hohen Grad an Grenzflächenbildung, wobei Stapelfehler, Zwillingsbildung und Versetzungen entstehen. Der Verlauf der diffusen Streuung als Funktion der Temperatur liefert ein direktes Maß für die Häufigkeit dieser Baufehler.

Aus den Werten der Halbwertsbreiten und ihrer Konstanz ab Beginn der PU eines CE-Reflexes aus Pulverdaten und von CE- und OE-Reflexen aus Einkristalldaten läßt sich auf ein Entstehen beider Tieftemperaturphasen in großen, wohlgeordneten Bereichen schließen. Dies erfordert eine schnelle Umwandlungskinetik, die ihrerseits einen weiteren Hinweis für die Diffusionsfreiheit der PU liefert.

Bei der Bildung der Martensitphase wird eine Keimbildung durch die hohen Energiebarrieren erschwert. Eine Keimbildung von kleinen, metastabilen Kristallgebieten durch thermische Fluktuationen kann deshalb wohl vernachlässigt werden. Eine mögliche Keimbildung kann dagegen durch oder an Defekten der Mutterphase erfolgen. Dabei sind die Defekte Quellen von elastischen Spannungen, die ihrerseits die Bildung von Keimen der Martensitphase unterstützen. Eine weitere Möglichkeit zur Bildung eines Martensitembryos ist die lokale Reduzierung der Energiebarriere durch anharmonische elastische Terme. Dadurch kann eine lokale martensitische PU durch spannungsbedingte, elastische Instabilitäten in einer Domäne erfolgen. In den vorliegenden Röntgenmessungen wurden bei Temperaturen über der PU Intensitäten beobachtet, die als "Keime" der Tochterphasen interpretiert wurden. Somit dürfte hier eine *Keimbildung durch Defekte* der Mutterphase vorliegen. Hinweise aus den Experimenten auf einen Triggermechanismus für das Einsetzen der martensitischen PU über einen Schervorgang auf dem Gleitsystem (100)[001] oder eine strukturelle Instabilität einzelner Atome oder Baueinheiten der Hochtemperaturphase PE als Vorläufereffekt der Umwandlung wurde nicht beobachtet.

Bei dieser martensitischen Phasenumwandlung spielen der Chemismus und der Grad der in der Probe enthaltenen Baufehler sowie die gewählte Temperaturbehandlung eine wesentliche Rolle für die einzelnen Meßergebnisse und sind bei Vergleichen mit anderen Messungen sorgfältig zu berücksichtigen. Schon relativ kleine Abweichungen in den oben erwähnten Parametern können zu stark unterschiedlichen Ergebnissen führen. In der Literatur sind deshalb auch über das Umwandlungsverhalten der einzelnen Phasen des Enstatits unterschiedliche Aussagen zu finden.

Insgesamt liegen zuwenige Untersuchungen von martensitischen Umwandlungen in nichtmetallischen Systemen vor. So weicht das beobachtete Verhalten

von martensitischen Umwandlungen in metallischen Verbindungen, bei denen "softmodes", ein deutliches "Weichwerden" eines oder mehrerer elastischer Module, strukturelle Vorläufereffekte und andere Effekte in Zusammenhang mit der PU gemessen wurden, vom Verhalten der hier untersuchten Umwandlung ab. Deshalb sind weitere Untersuchungen an diesem und anderen nichtmetallischen Systemen wichtig.

Literatur

- Adlhart W., Tzafaras N., Sueno S., Jagodzinski H. and Huber H., (1982) An X-ray camera for single-crystal studies at high temperatures under controlled atmosphere, *J. Appl. Cryst.*, **15**, 236 – 240.
- Atlas L., (1952) The polymorphism of MgSiO_3 and solid state equilibria in the system MgSiO_3 – $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$, *J. Geol.*, **60**, 152 – 197.
- Bain E.C., (1924) *Trans. AIME*, **70**, 25 – 32.
- Bendall P.J., (1980) DPhil Thesis, Oxford University.
- Bendall P.J., Fitch A.N. and Fender B.E.F., (1982) The structure of Na_2UCl_6 and Li_2UCl_6 from multiphase powder neutron profile refinement, *J. Appl. Cryst.*, **16**, 164 – 170.
- Binder K., (1987) Theory of first-order phase transitions, *Rep. Prog. Phys.*, **50**, 783 – 859.
- Boland J.N., Duba A., Eggleton A., (1974) Kinetic and microstructural studies of magnesium-rich orthopyroxenes, *J. Geol.*, **82**, 507 – 514.
- Bowles J.S. and Makenzie J.K., (1954) *Acta Metall.*, **2**, 129 – 137.
- Bowles J.S. and Makenzie J.K., (1954) *Acta Metall.*, **2**, 138 – 147.
- Bowles J.S. and Makenzie J.K., (1954) *Acta Metall.*, **2**, 224 – 234.
- Bowles J.S. and Makenzie J.K., (1962) *Acta Metall.*, **10**, 625 – 636.
- Boysen H., (1977) Untersuchungen an den strukturellen Phasenübergängen des K_2SnCl_6 mit Hilfe von Neutronenbeugungsmethoden, Dissertation, LMU München.
- Boysen H., (1985) Analysis of diffuse scattering in neutron powder diagrams. Application to glassy carbon, *J. Appl. Cryst.*, **18**, 320 – 325.
- Brown W. L., Morimoto N. and Smith J.V., (1961) A structural explanation of polymorphism and transitions of MgSiO_3 , *J. Geol.*, **69**, 609 – 616.
- Brown W.L. and Smith J.V., (1963) High-temperature X-ray studies on the polymorphism of MgSiO_3 , *Z. Kristallogr.*, **118**, 186 – 212.

Brown W.L., (1972) *Bul. Soc. Miner. Cryst.*, **95**, 574 – 582.

Bullough R. and Bilby B.A., (1956) *Proc. Phys. Soc.*, **69B**, 1276 – 1286.

Burnham Ch.W., Clark J.R., Papike J.J., Prewitt C.T., (1967) A proposed crystallographic nomenclature for clinopyroxene structures, *Z. Kristallogr.*, **125**, 1 – 6.

Buseck P.R., Nord G.L. and Veblen D.R., (1980) Subsolidus phenomena in pyroxenes, in: *Pyroxenes*, Ribbe P.H. (ed.), Mineral. Soc. Am., Reviews in mineralogy, **7**, 111 – 211.

Caglioti G., Paoletti A. and Ricci F.P., (1958) Resolution and luminosity of a triple axis crystal spectrometer in experiments of elastic neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, **3**, 223 – 228.

CDC (1980) *FORTRAN Version 5 Reference Manual*, Control Data Corporation, Sunnyvale, California.

Christian J. W., (1975) *Transformations in metals and alloys*, Pergamon Press, Oxford.

Claussen N., (1982) Umwandlungsverstärkte keramische Werkstoffe, *Z. Werkstofftech.*, **13**, 138 – 147.

Coe R.S., (1970) The thermodynamic effect of shear stress on the ortho – clino inversion in enstatite and other coherent phase transitions characterized by a finite simple shear, *Contr. Miner. Petrol.*, **26**, 247 – 264.

Coe R.S. and Kirby S.H., (1975) The orthoenstatite to clinoenstatite transformation by shearing and reversion by annealing, mechanism and potential applications, *Contr. Miner. Petrol.*, **52**, 29 – 55.

Convert P., Fruchart D., Roudant E. and Wolfers P., (1983) 12 years of life with bananas, in: 'Position sensitive detection of thermal neutrons', Convert P. and Forsyth J.B. (ed.), Academic Press London.

Deer W.A., Howie R.A. and Zussman J., (1978) *Rock – forming minerals*, Vol. 2A, Single – chain silicates, John Wiley and sons, New York.

Eckold G. und Mitlacher H., (1982) *UNIDAS Benutzerhandbuch*, Jül – Spez – 141.

Ehrenfest P., (1933) *Proc. Amsterdam Acad.*, **6**, 153 – 159.

Frey F., Prandl W., Schneider J., Zeyen C. und Ziebeck K., (1979) *The*

- hcp-fcc transition in pure Co investigated by neutron scattering, J. Phys.F.: Metal Phys., **9**, No.4., 603–616.
- Ghose S., Schomaker V., McMullan R.K., (1986) Enstatite, $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$: A neutron diffraction refinement of the crystal structure and a rigid-body analysis of the thermal vibration, Z. Kristallogr., **176**, 159–175.
- Haussühl S., (1983) Kristallphysik, Physik – Verlag, Weinheim.
- Hewat A.W., (1973) Profile refinement of neutron powder diffraction patterns for crystal and magnetic structures, Harwell Report 73/239.
- Hewat A.W., (1985) ILL, Annual Report 1985, 39–48.
- Hewat A.W. and Bailey I., (1976) D1A, a high resolution neutron powder diffractometer with a bank of Mylar collimators, Nuclear Instr. and Methods, **137**, 463–471.
- Iijima and Buseck P., (1975) High resolution electron microscopy of enstatite I: Twinning, polymorphism, and polytypism, Amer. Mineral., **60**, 758–770.
- Iijima and Buseck P., (1976) High resolution electron microscopy of unit cell twinning in enstatite, Wenk H.R. (ed.), Springer, Berlin, 319–323.
- International tables for X-ray crystallography (1952) Vol. 1,2 The Kynoch Press, Birmingham.
- International tables for X-ray crystallography (1962) Vol. 3 The Kynoch Press, Birmingham.
- Jagodzinski H., (1987) Diffuse X-ray scattering from crystals, Prog. Crystal Growth and Charact., **14**, 47–102.
- Johnson C.K., (1976) ORTEP, Report ORNL–5138, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- Khachaturyan A. G., (1983) Theory of structural transformations in solids, John Wiley and sons, New York.
- Kirby S.H., (1976) The role of crystal defects in the shear-induced transformation of orthoenstatite to clinoenstatite, in: Electron microscopy in mineralogy, Wenk H.R. (ed.), Springer, Berlin, 465–472.
- Koester L., (1977) Neutron Physics, in: Springer Tracts in Modern Physics, Höhler G. (ed.), 36–39.

Kohlstedt D.L. and Vander Sande J.B., (1973) Transmission electron microscopy investigation of the defect microstructure of four natural orthopyroxenes, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **42**, 169 – 180.

Liebau F., (1980) Classification of silicates, in: *Orthosilicates*, Ribbe P.H. (ed.), *Mineral. Soc. Am., Reviews in mineralogy*, **5**, 1 – 24.

Lovesey S.W., (1984) *Theory of neutron scattering from condensed matter*, Vol.1, The Clarendon Press, Oxford.

McLaren A.C. and Etheridge M.A., (1976) A transmission electron microscopy study of naturally deformed orthopyroxene, I. Slip mechanism, *Contrib. Mineral. Petrol.*, **57**, 163 – 177.

Moine P., Allain J., Renker B., (1984) Observation of a soft – phonon mode and a pre – martensitic phase in the intermetallic compound $\text{Ti}_{50}\text{Ni}_{47}\text{Fe}_3$ studied by inelastic neutron scattering, *J. Phys.F.: Met. Phys.*, **14**, 2517 – 2523.

Morimoto N., Appleman D.E. and Evans H.T., (1960) The crystal structures of clinoenstatite and pigeonite, *Z. Kristallogr.*, **114**, 120 – 147.

Morimoto N. and Koto K., (1969) The crystal structure of orthoenstatite, *Z. Kristallogr.*, **129**, 65 – 83.

Morimoto N., (1974) Crystal structure and fine texture of pyroxenes, *Fortschr. Miner.*, **52**, 52 – 80.

Murakami T., Takeuchi Y. and Yamanaka T., (1982) The transition of orthoenstatite to protoenstatite and the structure at 1080°C, *Z. Kristallogr.*, **160**, 299 – 312.

Naze L., Doukhan N., Doukhan J.C. and Latrons K., (1987) A TEM study of lattice defects in naturally and experimentally deformed orthopyroxenes. *Bull. Mineral.*, **110**, 497 – 512.

Neutron research facilities at the ILL high flux reactor, Institut Max von Laue und Paul Langevin, Grenoble, Frankreich, Edition Dezember 1983, Office of the Scientific Secretary.

Nishiiyama Z., (1978) *Martensitic Transformation*, Academic Press New York.

Ohashi Y., (1984) Polysynthetically – twinned structures of enstatite and wollastonite, *Phys. Chem. Minerals*, **10**, 217 – 229.

Pannhorst W., (1979a) Röntgenographische Untersuchungen zur Umwandlung von Klnoenstatit in Orthoenstatit, *Fortschr. Mineral.*, **57**, 118.

Pannhorst W., (1979b) Structural relationships between pyroxenes, Neues Jahrb. Mineral. Abh., **135**, 1 – 17.

Papike J.J., Prewitt C.T., Sueno and Cameron M., (1973) Pyroxenes: comparisons of real and ideal structural topologies, Z. Kristallogr., **138**, 254 – 273.

Peterat M., (1980) Quantitative Messung der diffusen Streuung am lamellaren System Pigeonit/Augit, Dissertation, LMU München.

Rao C.N.R. and Rao K.J., (1978) Phase transitions in solids, Mc Graw – Hill, New York.

Ried H., (1982) Über den Realbau von Pyroxenen und Pyroxenoiden: Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen insbesondere von Kettenperiodizitätsfehlern und Entmischungen. Dissertation, Johann Wolfgang Goethe – Universität, Frankfurt.

Ried H. and Fuess H., (1985) Lamellar exsolution systems in clinopyroxene, Phys. Chem. Minerals, **18**, 113 – 118.

Rietveld H.M., (1967) Line profiles of neutron powder – diffraction peaks for structure refinement, Acta Cryst., **22**, 151 – 152.

Rietveld H.M., (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, J. Appl. Cryst., **2**, 65 – 71.

Rietveld H.M., (1969) An ALGOL program for the refinement of nuclear and magnetic structures by the profile method, Reactor Centrum Nederland, Petten, RCN – 104.

Rösler H.J., (1979) Lehrbuch der Mineralogie, Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig.

Sabine T.M. and Clarke P.J., (1977) J. Appl. Cryst., **10**, 277 – 280.

Sadanaga R., Okamura R.P. and Takeda H., (1969) X – ray study of the phase transformations of enstatite, Miner. J., **6**, 110 – 130.

Schrader H., Frey F., Boysen H., (1984) X – ray and neutron powder study on enstatite, Acta Cryst. **A40**, C248.

Schrader H., Frey F., Boysen H., (1985a) Röntgen – und Neutronenstreu-untersuchungen zu den Phasenumwandlungen in Enstatit, Z. Kristallogr., **170**, 170.

- Schrader H., Frey F., Boysen H. and Convert P., (1985b) Martensitic transformation in enstatite (kinetics and structure), ILL – Experimental Reports, No. 5 – 22 – 276, 78.
- Schrader H., Frey F., Boysen H. and Convert P., (1986) Neutronen – Pulvermessungen zu den Phasenumwandlungen in Enstatit, Z. Kristallogr., **174**, 184 – 185.
- Schrader H., Frey F., Boysen H. and Eckold G., (1987a) Temperaturabhängige Messung eines TA – Dispersionszweiges in Zusammenhang mit der Phasenumwandlung Protoenstatit/Clinoenstatit, Z. Kristallogr., **178**, 200.
- Schrader H., Frey F., Boysen H., Convert P. und Eckold G., (1987b) On the martensitic phase transformation proto – clino enstatite, Acta Cryst., **A43**, C89.
- Schrader H., Frey F., Boysen H. and Eckold G., (1987c) Martensitische Phasenumwandlung in Enstatit, in: 'Neutronenspektrometer UNIDAS', Eckold G. und Hahn Th. (ed.), Berichte der Kernforschungsanlage Jülich, Jül – Spez – 410, 35 – 37.
- Seeger A., (1953) Versetzungen und allotrope Umwandlungen, Z. Metallkd., **44**, 247 – 253.
- Seeger A., (1956) Versetzungen und allotrope Umwandlungen II, Z. Metallkd., **47**, 653 – 660.
- Smith J.V., (1959) The crystal structure of proto – enstatite, MgSiO_3 , Acta Cryst., **12**, 515 – 519.
- Smith J.V., (1969a) Magnesium pyroxenes at high temperature: Inversion into clinoenstatite, Nature, **222**, 256 – 257.
- Smith J.V., (1969b) Crystal structure and stability of the MgSiO_3 polymorphs: Physical properties and phase relations of Mg, Fe pyroxenes, Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., **2**, 3 – 30.
- Smyth J.R., (1971) Protoenstatite: a crystal – structure refinement at 1100°C, Z. Kristallogr., **134**, 262 – 274.
- Smyth J.R., (1974) Experimental study on the polymorphism of enstatite, Amer. Mineral., **59**, 345 – 352.
- Sueno S. and Prewitt C.T., (1983) Models for the phase transition between orthoferrosilite and high clinoferrosilite, Fortschr. Miner., **61**, 223 – 241.
- Sueno S., Prewitt C.T. and Kimata M., (1985) Structural aspects of phase

transitions in Fe – Mg – Ca pyroxenes, *Amer. Mineral.*, **70**, 141 – 148.

Thomas M.W. and Bendall P.J., (1978) *Acta Cryst.*, **A34**, 351.

Tietze H., Müllner M. and Selgert P., (1984) Temperature – induced precipitations in the memory alloy NiTi, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **17**, 1391 – 1398.

Tietze H., Müllner M. and Renker B., (1984) Dynamical properties of premartensitic NiTi, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **17**, L529 – L532.

Van Duysen J.C., Doukhan N. and Doukhan J.C., (1985) Transmission electron microscope study of dislocations in orthopyroxenes (Mg,Fe)₂Si₂O₆, *Phys. Chem. Minerals*, **12**, 39 – 44.

Vaughan M.T. and Bass J.D., (1983) Single crystal elastic properties of protoenstatite: A comparison with orthoenstatite, *Phys. Chem. Minerals*, **10**, 62 – 68.

Warlimont H., (1983) Einführungsvortrag zur Physikscheule 1983 der DPG: Strukturelle Festkörperumwandlungen und ihre Anwendungen.

Warren B.E. and Bragg W.L., (1928) The structure of diopside, CaMg(SiO₃)₂, *Z. Kristallogr.*, **69**, 168 – 193.

Warren B.E. and Modell D.I., (1930) The structure of enstatite MgSiO₃, *Z. Kristallogr.*, **75**, 1 – 14.

Wayman C.M., (1964) Introduction to the crystallography of martensitic transformations, The Macmillan Company, New York.

Wechsler M.S., Lieberman D.S. and Read T.A., (1953) *Trans. AIME*, **197**, 1503 – 1509.

Wechsler M.S., Lieberman D.S. and Read T.A., (1959) *Acta Met.*, **7**, 793 – 802.

Wechsler M.S., Read T.A. and Lieberman D.S., (1960) *Trans. AIME*, **218**, 202 – 214.

Wechsler M.S. and Otte H.M., (1961) *Acta Met.*, **9**, 117 – 124.

Wiles D.B. and Young R.A., (1981) A new computer program for Rietveld analysis of X – ray powder diffraction patterns, *J. Appl. Cryst.*, **14**, 149 – 151.

Zussman J., (1968) *Earth Sci. Rev.*, **4**, 39 – 57.

Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. F. Frey für die Anregung zu diesem Thema und sein stetes Interesse am Fortgang der Arbeit sowie für viele klärende Diskussionen.

Herrn Dr. H. Boysen möchte ich besonders für viele hilfreiche Gespräche und seine persönliche Unterstützung danken.

Den Gerätebetreuern Dr. P. Convert (ILL) und Dr. G. Eckold (KFA) gilt mein Dank für ihre Unterstützung bei den Messungen. Herrn Prof. Dr. K. Weber-Diefenbach danke ich für die Anfertigung der RFA an der verwendeten Probe und Herrn Prof. Dr. R. Huber (MPI für Biochemie) für die Überlassung von Meßzeit am Photometer.

Bei meinen Mitdoktoranden, insbesondere bei Frau Dipl. Phys. E. Rosshirt, Herrn Dipl. Min. U. Wildgruber und Herrn Dipl. Min. G. Lorenz, bedanke ich mich für die gute Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern der Institutswerkstatt, Herrn H. Plöckl, Herrn H. Huber und besonders Herrn B. Krammer, danke ich für ihre Arbeit. Ferner möchte ich Herrn W. Schmidt für seine Hilfe bei elektronischen Problemen und Frau R. Wunderlich für graphische Arbeiten danken. Ein besonderes Dankeschön gebührt auch, und nicht zuletzt Frau M. Böttcher.

Dem Reaktorbetrieb FRM danke ich für die Überlassung von Meßzeit.

Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (03 – B02A04) gefördert.

Lebenslauf

von	Helmut Schrader geboren am 4. Mai 1955 in Fürstenzell, Bayern
Eltern	Heinz Schrader und Luise Schrader, geb. Sikorsky
1961 – 1965	Besuch der Volksschule Fürstenzell
1965 – 1974	Besuch des Maristengymnasiums in Fürstenzell
22.07.1974	Abitur
1974 – 1975	Wehrdienst
ab WS 1975	Studium der Physik an der LMU München
04.11.77	Diplom Vorprüfung in Physik
1981 – 1982	Anfertigung der Diplomarbeit: "Diffuse Streuung an ein – und zweidimensionalen Ordnungssystemen in Neutronen – Pulverdiagrammen"
20.07.82	Diplom Hauptprüfung in Physik
seit 12.82	wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Kristal – lographie und Mineralogie der Universität München

